Office - Peters Hall
MAY 1 1927
Not to be Drawn

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 8. Ausgegeben am 15. April 1927. No. 732. Printed in Germany. 28. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

L. Onsager, Zur Theorie der Elektrolyte II. S. 277—298.

T. Oryng, Über Farbenmessung. S. 298—300.

K. C. Kar, Die Quantenstatistik. S. 300—302.

F. Nölke, Zur Erklärung der anormalen Schallfortpflanzung. S. 302—304.

M. Holtzmann und L. Keller, Ein Apparat zur Messung der atmosphärischen Turbulenz. S. 304—308.

Besprechungen:

R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. S. 308.

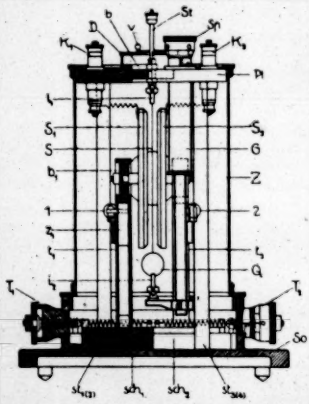
Astronomischer Kalender für 1927. S. 308.

Personalien. S. 308.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

APRIL 1927 ERSCHEINT

Vorlesungen über Zahlentheorie

Von Edmund Landau

Professor an der Universität Göttingen

Drei Bände / Über 1000 Seiten

Jeder Band broschiert M. 20.— / Ganzleinen M. 22.—

*

Der Verfasser führt den Leser, der keiner speziellen Vorkenntnisse bedarf, von den flachsten Tatsachen der elementaren Zahlentheorie bis zu verschiedenen ihrer höchsten Gipfel. — Aus dem ersten Band: Grundlagen der Zahlentheorie (Primzahlen, Kongruenzen, quadratische Reste, Pellsche Gleichung); Brunscher Satz von den Primzahlzwillingen; Dirichletscher Satz von den Primzahlen in der arithmetischen Progression; Zerlegung in zwei, drei und vier Quadrate; Klassenzahl binärer quadratischer Formen (Gaußsche Summen); zur Goldbachschen Vermutung (Sätze von Hardy und Littlewood); das Waringsche Problem (Sätze von Hilbert und Hardy-Littlewood, Winogradoffsche Methode).

Aus dem zweiten Band: Analytische Zahlentheorie (Sätze über die Zetafunktion von de la Vallée Poussin und Littlewood, Hadamard, Hardy, von Mangoldt, Bohr-Landau und Littlewood, die Lindelöfsche und die Möbiussche Funktion, Riemannsche Vermutung und Fareybrüche), geometrische Zahlentheorie (Gitterpunkte im Kreise, im Hyperbelsektor und in allgemeineren Bereichen, Gitterpunkte auf Kurven).

Aus dem dritten Band: Algebraische Zahlentheorie (Gaußsche ganze Zahlen, Zahlkörper, algebraische und relativ algebraische Zahlen, der Thue-Siegelsche Satz, ganze Zahlen, transzendente Zahlen, Ideale, Primideale und Hauptsatz der Idealtheorie, Idealnormen; die Primidealzerlegung der Grundzahl, der Minkowskische Satz über die Grundzahl, Idealklassen, Dirichlets Theorie der Einheiten; Quadratische Körper, Klassenzahl quadratischer Körper); über die Fermatsche Vermutung (Beweis für reguläre Primzahlen, der Kummersche Relativkörper, das Eisensteinsche Reziprozitätsgesetz, Sätze von Furtwängler, Wieferisch, Mirimanoff und Vandiver).

VERLAG S. HIRZEL IN LEIPZIG C 1

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 8. 15. April 1927. Redaktionsschluß für No. 10 am 5. Mai 1927. 28. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

L. Onsager, Zur Theorie der Elektrolyte. II. S. 277.

T. Oryng, Über Farbenmessung. S. 298.

K. C. Kar, Die Quantenstatistik. S. 300.

F. Nölke, Zur Erklärung der anormalen Schallfortpflanzung. S. 302.

M. Holtzmann und L. Keller, Ein Apparat zur Messung der atmosphärischen Turbulenz. S. 304.

Besprechungen:

R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. S. 308.

Astronomischer Kalender für 1927. S. 308.

Personalien. S. 308.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Elektrolyte. II.

Von Lars Onsager.

Die Arbeit von Debye und Hückel über die Leitfähigkeit starker Elektrolyte[1]) versucht die Grenzgesetze bei großer Verdünnung abzuleiten aus der Annahme, daß nicht eine Verminderung der Ionenzahl bei zunehmender Konzentration, sondern eine Änderung der Beweglichkeit die überwiegende Ursache für die Verminderung der molekularen Leitfähigkeit darstellt. Für die Beweglichkeitsänderung sind nach Debye und Hückel zwei Ursachen anzugeben, a) eine von der Konzentration abhängige Zusatzbewegung des Lösungsmittels, die der gewöhnlich als Elektrophorese bezeichneten Erscheinung entspricht, b) eine durch Wanderung der Ionen erzeugte Störung des thermischen Gleichgewichts zwischen den Häufigkeiten der verschiedenen möglichen Konfigurationen, die von der Wärmebewegung erst im Laufe einer endlichen Relaxationszeit ausgeglichen wird, so daß die in der Umgebung eines Ions bestehende mittlere Ladungsverteilung dauernd unsymmetrisch ist, und dem Ion eine Zusatzkraft erteilt. Für beide Effekte ergeben sich die bewirkten Verminderungen der Leitfähigkeit der Wurzel aus der Konzentration proportional, man erhält so die Erklärung für das von Kohlrausch für große Verdünnungen experimentell gefundene Wurzelgesetz.

Mit der unter a) genannten Erscheinung habe ich mich in einer früheren Mitteilung[2]) beschäftigt; die vorliegende Notiz bringt eine Kritik und Verbesserung der Berechnung der unter b) genannten Kräfte. Es zeigt sich, daß tatsächlich eine Verbesserung der Berechnung gefordert wird, wenn jedes Ion nicht wie bei Debye und Hückel zwangsweise mit konstanter Geschwindigkeit durch die Lösung hindurchbewegt gedacht wird, sondern bei der Diskussion der Ionenatmosphäre auch auf die Brownsche Bewegung des Ions im Mittelpunkt derselben Rücksicht genommen wird. Obwohl im Endresultat die Proportionalität mit der zweiten Wurzel der Konzentration nach wie vor bestehen bleibt, erfährt doch die Berechnung des Koeffizienten eine Änderung. Die Ableitung dieser Änderung, sowie der Vergleich mit der Erfahrung bilden den Inhalt dieser Mitteilung.

1) Diese Zeitschr. **24**, 305, 1923.

2) Diese Zeitschr **27**, 388, 1926.

Inhaltsübersicht.

A. Berechnung der Ionenkräfte.

§ 1. Die Gleichgewichtsbedingung für die Ionenkräfte.
§ 2. Die in Betracht kommenden Verteilungsfunktionen.
§ 3. Die allgemeine Form der Stationäritätsbedingungen.
§ 4. Die Bewegungsgleichung für die Ionen.
§ 5. Die elektrischen Felder der „Ionenatmosphären" im Gleichgewichtsfall.
§ 6. Die Kräfte auf die Ionen beim Stromdurchgang.
§ 7. Die Differentialgleichungen für die Felder der Ionenatmosphären.
§ 8. Berechnung des asymmetrischen Zusatzfeldes für einfache Elektrolyte.

B. Die Beweglichkeiten der Ionen in einfachen Elektrolyten.

§ 9. Die Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen in einfachen Elektrolyten.
§ 10. Diskussion der berechneten Beweglichkeiten.
§ 11. Allgemeine Gesichtspunkte zur Prüfung der Theorie.

C. Prüfung der Theorie an Leitfähigkeitsmessungen in wässerigen Lösungen.

§ 12. Ein-einwertige Elektrolyte.
§ 13. Ein-zweiwertige Salze.
§ 14. Zwei-zweiwertige Salze.
§ 15. Weitere Anwendungen der Theorie. Schlußbemerkungen.

A. Berechnung der Ionenkräfte.

§ 1. Die Gleichgewichtsbedingung für die Ionenkräfte.

In einer früheren Mitteilung wurde angedeutet, daß sich die von Debye und Hückel

abgeleiteten Formeln für die beim Durchgang eines elektrischen Stromes entstehenden elektrischen Kraftwirkungen zwischen den Ionen widersprechen.

Wir können für diese Kräfte ohne Mühe in einwandfreier Weise eine Bedingung ableiten, die sie erfüllen müssen, nämlich die Gleichgewichtsbedingung. Es folgt aus dem Coulombschen Gesetz, daß die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen immer eine Gleichgewichtsgruppe bilden müssen, derart, daß die Summe der auf alle Ionen wirkenden elektrischen Kräfte für jede beliebige mögliche Konfiguration der Ionen null ist.

Es sollen in einem Elektrolyten Ionen vorhanden sein von den Sorten $1 \ldots i \ldots s$, mit den Ladungen $e_1 \ldots e_i \ldots e_s$ in den Konzentrationen n_1 $n_i \ldots n_s$. Wir legen ein äußeres Feld von der Stärke $\mathfrak{E}$ an; die auf ein Ion der Sorte i im Mittel wirkende Feldstärke wird dann nicht $\mathfrak{E}$, sondern $\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_i$ sein, wenn $\mathfrak{E}_i$ den zeitlichen Mittelwert des von anderen Ionen an der Stelle des hervorgehobenen Ions erzeugten Feldes bedeutet. Die Summe der von anderen Ionen bewirkten Coulombschen Kräfte auf ein Ion der Sorte i wird den Durchschnittswert $\mathfrak{E}_i e_i$ besitzen. Die für beliebige Konfigurationen der Ionen abgeleitete Gleichgewichtsbedingung der Coulombschen Kräfte muß auch für die zeitlichen Mittelwerte derselben gelten; man hat somit:

$$\sum_{i=1}^{s} n_i \mathfrak{E}_i e_i = 0 \qquad (1)$$

als eine Gleichung, die für alle Fälle streng zu erfüllen ist. Debye und Hückel geben für die auf ein Ion der Sorte i im Mittel wirkenden Coulombschen Kräfte die Formel:

$$\mathfrak{E}_i e_i = -\varrho\varkappa \frac{e_i^2}{6DkT} v_i, \qquad (2)$$

wenn v_i die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions bei der äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$ bedeutet, während die übrigen eingehenden Faktoren für sämtliche vorkommenden Ionenarten dieselben sind. Die Formel (2) (von Debye und Hückel) ist im allgemeinen nicht mit der Gleichgewichtsbedingung (1) verträglich, sondern nur, wenn

$$\sum n_i e_i^2 v_i = 0,$$

eine Bedingung, die schon wegen der freien Wählbarkeit der v_i im allgemeinen nicht erfüllt ist.

Es zeigt sich somit, daß die von Debye und Hückel abgeleitete Formel (2) im allgemeinen mit den von vornherein für das Problem gültigen Bedingungen unverträglich ist. Die Ursache dieser Unstimmigkeit liegt natürlich in der Rechnungsweise.

Debye und Hückel berechnen, und zwar in einwandfreier Weise, die durchschnittliche Kraft, die ein mit konstanter Geschwindigkeit in gerader Linie durch den Elektrolyten geführtes Ion erfährt. Daraus folgt die Proportionalität von $\mathfrak{E}_i$ mit $e_i v_i$. Durch diesen Ansatz berechnen sie indessen, weil sie die Bewegungsart des hervorgehobenen Ions von vornherein festlegen, den Widerstand zu groß.

Man erhält schon andere Resultate, wenn man etwa einem Ion eine konstante Kraft auflegt, und es frei seinen Weg durch den Elektrolyten suchen läßt.

Im übrigen hat man zu erwarten, daß der auf ein Ion wirkenden Bremskraft im Sinne der oben abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung Mitführungskräfte auf die anderen Ionen entsprechen werden; umgekehrt muß man berücksichtigen, daß das betrachtete Ion wegen der Wanderung der übrigen Ionen Kräfte erfährt. Dieser Effekt ist von Debye und Hückel durch eine unzulässige Approximation vernachlässigt worden; freilich fällt derselbe in einem wichtigen Fall, nämlich bei ungemischten binären Elektrolyten, wegen Kompensation aus.

Debye und Hückel benutzen in ihrer Ableitung eine Stationäritätsbedingung, nämlich diejenige, daß die Konzentrationen der verschiedenen Ionenarten in der Umgebung eines Ions konstant sein müssen. Wir wollen uns derselben Schlußweise bedienen, zunächst aber eine mit der Gleichgewichtsbedingung (1) zusammenhängende, von den genannten Autoren nicht berücksichtigte Eigenschaft der dabei auftretenden Verteilungsfunktionen ableiten.

§ 2. Die in Betracht kommenden Verteilungsfunktionen.

Es seien in einem Elektrolyten Ionen vorhanden von den Sorten $1 \ldots i \ldots s$, in den Konzentrationen $n_1 \ldots n_i \ldots n_s$. Die durchschnittliche Konzentration der i Ionen in der Umgebung eines j Ions soll mit $n_{ji}(\mathfrak{r})$ bezeichnet werden; wenn $\mathfrak{r}$ den Abstand vom j Ion bedeutet. $\mathfrak{r}$ ist als Vektor aufzufassen, weil beim Vorhandensein eines äußeren Feldes n_{ji} nicht nur vom Absolutwert, sondern auch von der Richtung des gegenseitigen Abstandes abhängt. Wir wollen zwei im Raume feststehende Volumelemente betrachten: $dS_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ mit den Koordinaten x_1, y_1, z_1, und $dS_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ mit den Koordinaten x_2, y_2, z_2. Der Abstand von dS_1 bis dS_2 soll mit $\mathfrak{r}_{12} = -\mathfrak{r}_{21}$ bezeichnet werden, so daß $\mathfrak{r}_{12x} = x_2 - x_1$ usw.

Wir wollen die beiden Volumelemente während einer Zeit t betrachten. Während dieser Zeit merken wir uns die Zeitintervalle, während deren

in dS_1 ein Ion der Sorte j vorhanden ist; die Summe dieser Zeitintervalle sei t_j. Weiter bezeichnen wir die Gesamtzeit, währenddem sich in dS_2 ein Ion der Sorte i befindet, mit t_i, und die Summe der Zeitintervalle, während derer gleichzeitig in dS_1 ein (Ion der Sorte) j und in dS_2

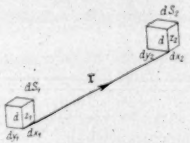


Fig. 1.

ein (Ion der Sorte) i vorhanden sind, mit t_{ji}[1]. Wenn t hinreichend groß ist, gilt offenbar:

$$\left.\begin{aligned} \frac{t_j}{t} &= n_j dS_1 \\ \frac{t_i}{t} &= n_i dS_2 \\ \frac{t_{ji}}{t_j} &= n_{ji}(\mathfrak{r}_{12})\, dS_2 \\ \frac{t_{ji}}{t_i} &= n_{ij}(\mathfrak{r}_{21})\, dS_1 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

somit:

$$\frac{t_{ji}}{t} = n_j n_{ji}(\mathfrak{r}_{12})\, dS_1 dS_2 = n_i n_{ij}(\mathfrak{r}_{21})\, dS_2 dS_1.$$

Die Funktionen n_{ji} und n_{ij} sind daher ihrer Definition nach miteinander verknüpft. Wir wollen diesem Zusammenhang dadurch Rechnung tragen, daß wir eine neue Verteilungsfunktion einführen, nämlich:

$$f_{ji}(\mathfrak{r}) = n_j n_{ji}(\mathfrak{r}) = n_i n_{ij}(-\mathfrak{r}) = f_{ij}(-\mathfrak{r}). \quad (4)$$

Aus der Identität (4) kann man mit Hilfe der Poissonschen Gleichung die Gleichgewichtsbedingung (1) ableiten; eine solche Ableitung findet sich am Ende von § 7.

Es folgt aus (4), daß ein Ion sozusagen an der Relaxation seiner eignen „Atmosphäre" teilnehmen muß, ganz so, wie es die Ionen der „Atmosphäre" tun. In der Tat lassen sich die Stationaritätsgleichungen, und zwar am einfachsten mit Hilfe der Funktion f_{ji}, ganz symmetrisch aufstellen.

§ 2. Die allgemeine Form der Stationaritätsbedingungen.

Die Funktion $f_{ji}(\mathfrak{r}_{12})$ mißt die Häufigkeit derjenigen Konfigurationen, bei denen sich gleichzeitig in dS_1 ein Ion der Sorte j und in dS_2 ein solches der Sorte i befinden. Solche Konfigurationen müssen im Lauf der Zeit t ebenso oft entstehen, wie sie vernichtet werden. Eine Konfiguration der betrachteten Art kann in zweierlei Weise entstehen; es kann während des Aufenthaltes eines j Ions in dS_1 ein i Ion in dS_2 hineinwandern, oder es kann während des Aufenthaltes eines i Ions in dS_2 ein j Ion in dS_1 hineinwandern. Die erste Entstehungsart komme im Lauf der Zeit t $N^{ji}_{j\sigma}$ mal, die zweite $N^{ji}_{\sigma i}$ mal vor. Entsprechend kann eine Figuration der betreffenden Art in zweierlei Weise vernichtet werden, und zwar im Lauf der Zeit t $N^{j\sigma}_{ji}$ mal dadurch, daß das i Ion aus dS_2, und $N^{\sigma i}_{ji}$ mal dadurch, daß das j Ion aus dS_1 hinauswandert. Die Stationäritätsbedingung lautet:

$$N^{ji}_{j\sigma} + N^{ji}_{\sigma i} - N^{j\sigma}_{ji} - N^{\sigma i}_{ji} = 0. \quad (5)$$

Es bedeutet nun $N^{ji}_{j\sigma} - N^{j\sigma}_{ji}$ den Überschuß an i Ionen, die bei gleichzeitiger Gegenwart eines j Ions in dS_1 im Lauf der Zeit t in dS_2 hineinwandern, über diejenigen, die bei Gegenwart eines j Ions in dS_1 aus dS_2 hinauswandern. Dieser Überschuß braucht durchaus nicht null sein. Wir wollen die mittlere Geschwindigkeit der i Ionen in der Umgebung eines j Ions als Funktion des Ortes betrachten; dieselbe sei $\mathfrak{v}_{ji}(\mathfrak{r})$ im Abstand $\mathfrak{r}$ von einem j Ion. Es bedeutet nun $n_{ji}(\mathfrak{r})$ nach unserem früheren Übereinkommen die durchschnittliche Konzentration der i Ionen im Abstand $\mathfrak{r}$ von einem j Ion. Der Überschuß an i Ionen, die pro Zeiteinheit in ein Volumelement von der Größe dS_2 im Abstand $\mathfrak{r}$ von einem j Ion mehr hinein als hinaus wandern, ist bei dieser Bezeichnungsweise demnach gleich:

$$-dS_2 \operatorname{div}\left(n_{ji}(\mathfrak{r})\, \mathfrak{v}_{ji}(\mathfrak{r})\right).$$

Diese Größe, mit der Summe t_j aller Zeitintervalle multipliziert, die innerhalb der Zeit t liegen, und während derer sich in dS_1 wirklich ein j Ion aufhält, muß $N^{ji}_{j\sigma} - N^{j\sigma}_{ji}$ geben. Somit:

$$N^{ji}_{j\sigma} - N^{j\sigma}_{ji} = -t_j\, dS_2 \operatorname{div}\left(n_{ji}(\mathfrak{r}_{12})\, \mathfrak{v}_{ji}(\mathfrak{r}_{12})\right),$$

denn der Abstand von dS_1 nach dS_2 wurde mit $\mathfrak{r}_{12}$ bezeichnet. Wir können die obige Gleichung mit Rücksicht auf (3) und (4) umformen, und erhalten:

$$N^{ji}_{j\sigma} - N^{j\sigma}_{ji} = -t\, dS_1\, dS_2 \operatorname{div}\left(f_{ji}(\mathfrak{r}_{12})\, \mathfrak{v}_{ji}(\mathfrak{r}_{12})\right);$$

In entsprechender Weise ergibt sich:

$$N^{ji}_{\sigma i} - N^{\sigma i}_{ji} = -t\, dS_1\, dS_2 \operatorname{div}\left(f_{ij}(\mathfrak{r}_{21})\, \mathfrak{v}_{ij}(\mathfrak{r}_{21})\right).$$

[1] Die Indexbezeichnungen der t sind nicht so konsequent wie diejenigen der übrigen in der Ableitung eingehenden Funktionen.

In der ersten dieser Gleichungen ist die Divergenz nach den Komponenten von $\mathfrak{r}_{12}$, bzw. nach x_2, usw. in der zweiten nach denjenigen von $\mathfrak{r}_{21}$, bzw. nach x_1 usw., zu bilden.

Der Vergleich mit (5) gibt die Stationäritätsbedingung:

$$\operatorname{div}(f_{ji}(\mathfrak{r}_{12})\mathfrak{v}_{ji}(\mathfrak{r}_{12})) + \operatorname{div}(f_{ij}(\mathfrak{r}_{21})\mathfrak{v}_{ij}(\mathfrak{r}_{21})) = 0, \quad (6)$$

wenn

$$\mathfrak{r}_{12} + \mathfrak{r}_{21} = 0.$$

Bei der Ableitung wird lediglich vorausgesetzt, daß die f_{ji} und die $\mathfrak{v}_{ji}$ durch die relative Lage der Ionen vollständig bestimmt sind. Die Gleichung (6) gilt im übrigen natürlich nicht nur für Ionen, sondern für beliebige Teilchen.

§ 4. Die Bewegungsgleichung für die Ionen.

Wir wollen die allgemeine Stationäritätsbedingung (6) auf das Leitfähigkeitsproblem anwenden. Dafür müssen wir die möglichen Ursachen für die Bewegung der Ionen betrachten; das sind erstens vorhandene elektrische Kräfte, zweitens die Wärmebewegung, drittens noch Strömungen in der Flüssigkeit. Die letzteren kommen, wie schon von Debye und Hückel hervorgehoben, bei der Aufstellung der Stationäritätsbedingungen nicht in Betracht, wenn wir uns auf den Fall sehr verdünnter Lösungen beschränken. Für die Wirkung der Kräfte und der Wärmebewegung legen wir, ebenfalls mit Debye und Hückel, die mit Rücksicht auf vorhandene Kräfte verallgemeinerten Gleichungen der Brownschen Bewegung, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die gewöhnlichen makroskopischen Wanderungs- und Diffusionsgesetze zum Grund. Es soll den Ionen einer bestimmten Sorte die Reibungskonstante ϱ zukommen, so daß die Ionen unter Einwirkung einer Kraft $\mathfrak{K}$ die durchschnittliche Geschwindigkeit

$$\frac{\mathfrak{K}}{\varrho},$$

erhalten. Die Diffusionskonstante der Ionen ist in diesem Fall bekanntlich:

$$\frac{kT}{\varrho},$$

wenn k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur bedeuten. Die Konzentration f der Ionen sei als Funktion der Ortes bekannt; wegen Diffusion wird dann nach dem Fickschen Gesetz eine Strömung von der Stärke

$$-\frac{kT}{\varrho}\operatorname{grad} f$$

entstehen; d. h. die durch Wärmebewegung bzw. Diffusion erzeugte mittlere Geschwindigkeit ist gleich

$$-\frac{1}{f}\frac{kT}{\varrho}\operatorname{grad} f = -\frac{kT}{\varrho}\operatorname{grad}(\ln f).$$

Die Gesamtgeschwindigkeit ist folglich:

$$\mathfrak{v} = \frac{\mathfrak{K}}{\varrho} - \frac{kT}{\varrho}\operatorname{grad}(\ln f). \quad (7)$$

Wir können folglich in unserer Stationäritätsgleichung (6) einsetzen:

$$\operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{v}_{ji}) = \frac{1}{\varrho_i}\operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{K}_{ji} - kT\operatorname{grad} f_{ji}). \quad (7a)$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{K}_{ji}(\mathfrak{r})$, in Übereinstimmung mit unseren früheren Bezeichnungen, den durchschnittlichen Betrag der Kräfte, die auf Ionen der Sorte i, die sich im Abstand $\mathfrak{r}$ von einem Ion der Sorte j befinden, momentan wirken.

§ 5. Die elektrischen Felder der „Ionenatmosphären" im Gleichgewichtsfall.

In einem homogenen stromlosen Elektrolyten ruft ein Ion in seiner Umgebung Änderungen der Konzentrationen hervor; dieselben sind, da keine bevorzugte Richtung existiert, reine Funktionen des Abstandes. Wir bezeichnen im allgemeinen die Konzentration der i Ionen im Abstand $\mathfrak{r}$ von einem j Ion mit $n_{ji}(\mathfrak{r})$; wir wollen den Wert von n_{ji} für den Fall eines stromlosen, homogenen Elektrolyten mit

$$n^0_{ji}(\mathfrak{r}) = n^0_{ji}(r)$$

bezeichnen; r bedeutet dabei, wie allgemein gebräuchlich, den Absolutbetrag von $\mathfrak{r}$. Für die im § 2 eingeführte Verteilungsfunktion:

$$f_{ji}(\mathfrak{r}) = n_j n_{ji}(\mathfrak{r}) = n_i n_{ij}(-\mathfrak{r})$$

schreiben wir in entsprechender Bezeichnungsweise:

$$f^0_{ji}(\mathfrak{r}) = f^0_{ji}(r) = f^0_{ij}(r) = n_j n^0_{ji}(r) = n_i n^0_{ij}(r).$$

Ein Ion von der Ladung e_j, das in einer Flüssigkeit von der Dielektrizitätskonstante D allein ist, erzeugt in seiner Umgebung ein elektrisches Feld, das sich aus dem Potential:

$$\psi = \frac{e_j}{D}\cdot\frac{1}{r}$$

ableiten läßt. In einem Elektrolyten, wo viele andere Ionen zugegen sind, wird das Feld mit den Konfigurationen der anderen Ionen immer wechseln; im Mittel werden indessen die vorzugsweise herangezogenen Ionen entgegengesetzten Zeichens das Feld des Ions gegen außen abschirmen. Weil das Feld bei jeder möglichen einzelnen Konfiguration ein Potential besitzt, wird auch für das durchschnittliche Feld ein Potential bestehen; das wird nicht nur für einen ruhenden, sondern auch für einen stromführenden Elektrolyten gelten. Das Potential des von dem Ion

und seiner Atmosphäre im Mittel erzeugten Feldes wollen wir immer mit $\psi_j(\mathfrak{r})$ bezeichnen; dasselbe ist mit den Konzentrationen durch die Poissonsche Gleichung:

$$\Delta\psi_j = \operatorname{div}\operatorname{grad}\psi_j = -\frac{4\pi}{D}\sum_i n_{ji}e_i \qquad (8)$$

verknüpft. Für den stromlosen Fall setzen wir:

$$\psi_j(\mathfrak{r}) = \psi^0(r),$$

so daß:

$$\Delta\psi^0_j(r) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi^0}{\partial r}\right) = -\frac{4\pi}{D}\sum_i n^0_{ji}e_i. \qquad (9)$$

Debye und Hückel[1]) machen nun weiter für den stromlosen Fall den Ansatz, daß die Konzentrationen n^0_{ji} durch das mittlere Potential nach dem Boltzmannschen Gesetz bestimmt sind, so daß:

$$n^0_{ji} = n_i e^{-\frac{\psi^0_j e_j}{kT}}. \qquad (10)$$

Dieser Ansatz läßt sich dadurch begründen, daß die von einem Ion erzeugten Konzentrationsänderungen außer in der unmittelbaren Nachbarschaft relativ genommen klein sind. Wenn nun die „Ionenatmosphären" von zwei Ionen übereinandergreifen, machen wir keinen großen Fehler durch den Ansatz, daß sich die von den beiden Ionen erzeugten Konzentrationsänderungen im Mittel superponieren, so daß die auf ein Ion in dieser Konfiguration im Durchschnitt wirkende Kraft durch das durchschnittliche Feld in der „Atmosphäre" des andern Ions gegeben ist.

Die Folgerung aus dieser Überlegung lautet in unserer bisherigen Schreibweise:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{K}^0_{ji} &\backsimeq -e_i\operatorname{grad}\psi^0_j\\ \mathfrak{K}^0_{ij} &\backsimeq -e_j\operatorname{grad}\psi^0_i\end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Wir wollen die Gleichung (7) heranziehen:

$$\mathfrak{v}_{ji} = \frac{1}{\varrho_j}(\mathfrak{K}_{ji} - kT\operatorname{grad}(\ln f_{ji})).$$

Im Fall des Maxwell-Boltzmannschen Gleichgewichts ist $\mathfrak{v}_{ji} = 0$; somit

$$\mathfrak{K}^0_{ji} = kT\operatorname{grad}(\ln f^0_{ji}).$$

Diese Relation macht den Anspruch auf strenge Gültigkeit, dieselbe ist auch durch direkte Differenziation aus der Boltzmannschen Gleichung zu erhalten.

Wir können deshalb statt (11) schreiben:

$$kT\operatorname{grad}(\ln f^0_{ji}) \backsimeq -e_i\operatorname{grad}\psi^0_j$$

oder, indem wir berücksichtigen, daß für $r = \infty$, $n_{ji} = n_i$ bzw. $f_{ji} = n_j n_i$:

$$f^0_{ji} = f^0_{ij} \backsimeq n_j n_i e^{-\frac{e_i\psi^0_j}{kT}} \backsimeq n_i n_j e^{-\frac{e_j\psi^0_i}{kT}} \qquad (12)$$

Wir erhalten zwei Ausdrücke für f^0_{ji}; in dem ersten ist $e_j\psi^0_j$, in dem andern $e_j\psi^0_i$ maßgebend. Unsere Approximation ist demnach höchstens so weit brauchbar, wie diese beiden Ausdrücke übereinstimmen, d. h. bei so kleinen Konzentrationen, daß das in der Umgebung eines Ions bestehende Potential seiner Ladung direkt proportional ist. Das Potential ist nun seinerseits mit den n^0_{ji} durch die lineare Differentialgleichung (9) verknüpft, d. h. wir müssen uns auf den Konzentrationsbereich beschränken, wo angenähert:

$$f^0_{ji} - n_j n_i = n\ (n_{ji} - n_i) \sim e_i e_j,$$

was in der Tat für verdünnte Lösungen der Fall ist. Wir bleiben deshalb durchaus in demselben Rahmen, wenn wir uns in (12) mit den beiden ersten Gliedern in der Entwicklung der Boltzmannschen Formel begnügen:

$$n_j n^0_{ji} = f^0_{ji} \backsimeq n_j n_i\left(1 - \frac{e_j\psi^0_j}{kT}\right)$$

$$\backsimeq n_j n_i\left(1 - \frac{e_j\psi^0_i}{kT}\right). \qquad (13)$$

Diese Gleichung in Verbindung mit (9) liefert nun die Differentialgleichung von Debye und Hückel:

$$\Delta\psi^0_j = \varkappa^2\psi^0_j$$

wo:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\sum_i n_i e_i^2; \qquad (15)$$

das gibt bei Berücksichtigung der Grenzbedingungen, wenn man den Ionendurchmesser vernachlässigt:

$$\left.\begin{aligned}\psi^0_j &= \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa}\\ f^0_{ji} &= n_j n_i\left(1 - \frac{e_i e_j}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right).\end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

§ 6. Die Kräfte auf die Ionen beim Stromdurchgang.

Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes von der Stärke $\mathfrak{E}$ erhalten die Funktionen f_{ji} und ψ_j asymmetrische Zusätze, die der Feldstärke $\mathfrak{E}$ proportional sind; wir wollen dieselben mit f'_{ji} und ψ'_j bezeichnen, so daß:

$$\left.\begin{aligned}f_{ji}(\mathfrak{r}) &= f^0_{ji}(r) + f'_{ji}(\mathfrak{r})\\ \psi_j(\mathfrak{r}) &= \psi^0_j(r) + \psi'_j(\mathfrak{r})\end{aligned}\right\}. \qquad (17)$$

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 185, 1923.

Die asymmetrischen Zusatzfunktionen müssen für sich die Poissonsche Gleichung:

$$n_j \Delta \psi_j' = -\frac{4\pi}{D} \sum_i e_i f_{ji}' \qquad (18)$$

befriedigen. Das Ohmsche Gesetz und die Proportionalität der Zusatzfunktionen mit $\mathfrak{E}$ werden nur so lange bestehen, wie die Zusätze f_{ji}' und ψ_j' gegen f_{ji}^0 und ψ_j^0 klein sind; d. h. wenn $\mathfrak{E}$ hinreichend klein ist. Wir wollen diese Voraussetzung machen, ohne näher zu untersuchen, wie groß man den Gültigkeitsbereich derselben zu erwarten hat; denn erstens interessiert uns am meisten der Wert der Leitfähigkeit für den Bereich, wo derselbe konstant ist, und zweitens bewährt sich das Ohmsche Gesetz für Elektrolyte bis zu den größten praktisch herstellbaren Feldstärken. Die Abhängigkeit der Zusatzfunktionen von der Richtung läßt sich bei der erwähnten Beschränkung von vornherein feststellen, wenn wir berücksichtigen, daß dieselben Skalare sind, die nur von zwei Vektoren $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{E}$ abhängen, und, im Sinne des Ohmschen Gesetzes, den Vektor $\mathfrak{E}$ linear und homogen enthalten.

Die allgemeinste mögliche Form solcher Funktionen ist:

$$(\mathfrak{E}\mathfrak{r})\, R(r) = (x\mathfrak{E}_x + y\mathfrak{E}_y + z\mathfrak{E}_z)\, R(r), \qquad (19)$$

wo $R(r)$ eine reine Funktion des Absolutwertes von $\mathfrak{r}$ bedeutet. Als spezielle Symmetriebedingungen folgen daraus:

$$f_{ji}'(\mathfrak{r}) = -f_{ji}'(-\mathfrak{r}) = -f_{ij}'(\mathfrak{r}), \qquad (20)$$

insbesondere:

$$f_{jj}' = 0$$

und weiter:

$$\psi_j'(\mathfrak{r}) = -\psi_j'(-\mathfrak{r}). \qquad (21)$$

Wenn die Ionen wandern, gilt natürlich nicht mehr die einfache Gleichung $\mathfrak{v}_{ji} = 0$; wir müssen in diesem Fall auf die kompliziertere Stationäritätsbedingung (6) zurückgreifen, und dann $\operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{v}_{ji})$ durch die Verteilungsfunktionen f_{ji} und die Potentialfunktionen ψ_j auszudrücken suchen. Nach (7a) ist:

$$\operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{v}_{ji}) = \frac{1}{\varrho_i} \operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{K}_{ji} - kT \operatorname{grad} f_{ji}).$$

Wir wollen nun auch für den unsymmetrischen Fall annehmen, daß sich die von zwei Ionen erzeugten Verteilungsstörungen direkt superponieren. Wir können nämlich das asymmetrische Zusatzfeld in der Umgebung eines Ions als eine durch seine Gegenwart erzeugte Änderung der angelegten äußern Feldstärke $\mathfrak{E}$ auffassen. Bei kleinen Konzentrationen ist die relative Änderung klein; es ist somit eine naheliegende Annahme, daß sich die von zwei „Ionenatmosphären" herrührenden Felder auch bezüglich des asymmetrischen Zusatzes direkt superponieren.

Auf ein Ion der Sorte i, das sich im Abstand $\mathfrak{r}$ von einem Ion der Sorte j befindet, wirkt also nach unserer Annahme außer der äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der durch seine eigene „Atmosphäre" bewirkten Feldstärke $-\operatorname{grad}\psi_i(0) = \mathfrak{E}_i$ noch die durch das j Ion und seine Atmosphäre bewirkten Feldstärke $-\operatorname{grad}\psi_i(\mathfrak{r})$. Somit:

$$\mathfrak{K}_{ji} = e_i(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_i - \operatorname{grad}\psi_i(\mathfrak{r})) \qquad (22)$$

und mit Rücksicht auf (7a):

$$\operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{v}_{ji}) = \frac{1}{\varrho_i} \operatorname{div}(f_{ji}e_i(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_i) - f_{ji}e_i \operatorname{grad}\psi_j - kT \operatorname{grad} f_{ji}) \qquad (23)$$

$\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}_i$ ändern sich nicht mit dem Orte, so daß ihre Divergenzen verschwinden. Wir können deshalb statt obiger Gleichung schreiben:

$$\operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{v}_{ji}) = \frac{e_i}{\varrho_i}\Big((\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_i)\operatorname{grad} f_{ji}\Big) - \frac{1}{\varrho_i}\operatorname{div}\{e_i f_{ji} \operatorname{grad}\psi_j + kT \operatorname{grad} f_{ji}\}.$$

Für kleine Konzentrationen, wo die Leitfähigkeitskoeffizienten wenig von 1 abweichen, können wir $\mathfrak{E}_i$ neben $\mathfrak{E}$ vernachlässigen. Weiter dürfen wir im zweiten Glied, wo f_{ji} schon mit grad ψ_j multipliziert auftritt, dasselbe durch den Näherungswert $n_i n_j$ ersetzen. Diese Approximation entspricht derjenigen, die wir im § 5 vorgenommen haben, indem wir uns mit dem Anfang (13) der Potenzentwicklung der Maxwell-Boltzmannschen Formel begnügten. Wir setzen somit mit hinreichender Näherung:

$$\operatorname{div}(f_{ji}\mathfrak{v}_{ji}) = \frac{e_i}{\varrho_i}\Big(\mathfrak{E}\operatorname{grad} f_{ji}\Big) - \frac{e_i}{\varrho_i} n_i n_j \Delta\psi_j - \frac{kT}{\varrho_i}\Delta f_{ji}$$
$$= \frac{1}{\varrho_i}\Big|e_i(\mathfrak{E}\operatorname{grad} f_{ji}) - n_j n_i e_i \Delta\psi_j' - kT\Delta f_{ji}' - n_j n_i e_i \Delta\psi_j^0 - kT\Delta f_{ji}^0\Big|$$

Für den Fall $\mathfrak{E} = 0$ ist erstens, wie im § 5 ausgeführt, $\mathfrak{v}_{ji} = 0$, d. h. die linke Seite der Gleichung verschwindet; zweitens verschwinden auf der rechten Seite alle Glieder innerhalb der Klammer außer den beiden letzten. Dieselben müssen sich deshalb identisch heben, was wir in der Tat auch durch den im § 5 gemachten Ansatz (13):

$$f_{ji}^0 = n_j n_i\left(1 - \frac{e_i\psi_j^0}{kT}\right)$$

bzw. mit den daraus abgeleiteten Formeln (16) erreichen können.

Wir wollen diese zentralsymmetrischen Glieder, die wir schon kennen, auslassen. Weiter wollen wir $(\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,f_{ji})$ durch $(\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,f^0_{ji})$ ersetzen; das ist im Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes durchaus erlaubt; denn wir vernachlässigen dabei nur das in $\mathfrak{E}$ quadratische Glied $\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,\psi'_j$, während die Gleichung im übrigen in $\mathfrak{E}$ linear ist. Mit diesen Änderungen erhalten wir schließlich:

$$\mathrm{div}\,(f_{ji}\mathfrak{v}_j) = \frac{1}{\varrho_i}\left|e_i(\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,f^0_{ji}) - n_j n_i e_i \Delta\psi'_j - kT\,\Delta f'_{ji}\right| \tag{24}$$

und mit Rücksicht auf unsere Stationäritätsbedingung (6):

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{\varrho_i}\left|e_i(\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,f^0_{ji}(\mathfrak{r})) - n_j n_i e_i\,\Delta\psi'_j(\mathfrak{r}) - kT\,\Delta f'_{ji}(\mathfrak{r})\right|\\ +&\frac{1}{\varrho_j}\left|e_j(\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,f^0_{ij}(-\mathfrak{r})) - n_j n_i e_j\,\Delta\psi'_i(-\mathfrak{r}) - kT\,\Delta f'_{ij}(-\mathfrak{r})\right| = 0.\end{aligned}\right| \tag{25}$$

In dieser Gleichung kommen Funktionen von $\mathfrak{r}$ und $-\mathfrak{r}$ gemischt vor. Das ist unbequem; wir wollen deshalb diesem Übelstand dadurch abhelfen, daß wir die im Anfang von § 5 und im Anfang von § 6 erwähnten Symmetrieeigenschaften der eingehenden Funktionen ausnützen. Aus den Identitäten:

$$\begin{aligned}f'_{ij}(-\mathfrak{r}) &= f'_{ji}(\mathfrak{r})\\ \psi'_i(-\mathfrak{r}) &= -\psi'_i(\mathfrak{r})\\ f^0_{ji}(\mathfrak{r}) &= f^0_{ij}(-\mathfrak{r})\end{aligned}$$

folgt durch Differentiation:

$$\begin{aligned}\Delta f'_{ij}(-\mathfrak{r}) &= \Delta f'_{ji}(\mathfrak{r})\\ \Delta\psi'_i(-\mathfrak{r}) &= -\Delta\psi'_i(\mathfrak{r})\\ \mathrm{grad}\,f^0_{ij}(-\mathfrak{r}) &= -\mathrm{grad}\,f^0_{ji}(\mathfrak{r})\end{aligned}$$

Beim Einsetzen in unsere Stationäritätsbedingung (25) folgt die Gleichung:

$$kT\left(\frac{1}{\varrho_i}+\frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta f'_{ji} + n_j n_i\left(\frac{e_i}{\varrho_i}\Delta\psi'_j - \frac{e_j}{\varrho_j}\Delta\psi'_i\right) = \left(\frac{e_i}{\varrho_i}-\frac{e_j}{\varrho_j}\right)(\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,f^0_{ji}) \tag{26}$$

indem wir die gemeinsame Variable $\mathfrak{r}$ nicht mehr hineinschreiben.

§ 7. Die Differentialgleichungen für die Felder der Ionenatmosphären.

Die Stationäritätsbedingungen (26) geben $\frac{s(s-1)}{2}$ Gleichungen, welche die $\frac{s(s-1)}{2}$ mit Rücksicht auf (20) von vornherein unabhängigen Verteilungsfunktionen f'_{ji} mit den s Potentialfunktionen ψ'_j verknüpfen. Wir können das System durch die s Poissonschen Gleichungen (18) vollständig machen.

Wir wollen zunächst die Gleichungen (26) dadurch etwas bequemer machen, daß wir überall

$$\frac{1}{\varrho_i} = \omega_i \tag{27}$$

einführen. Die ω_i sind dabei den Diffusionskoeffizienten der Ionen proportional (bei gleicher Temperatur). Weiter wollen wir annehmen, daß das Feld $\mathfrak{E}$ nur in der X-Richtung eine Komponente $\mathfrak{E}_x = X$ besitzt, so daß

$$(\mathfrak{E}\,\mathrm{grad}\,f^0_{ji}) = X\frac{\partial f^0_{ji}}{\partial x}.$$

Endlich wollen wir für f^0_{ji} den in (16) gegebenen Wert einführen. Die Stationäritätsbedingungen erhalten so die Gestalt:

$$\begin{aligned}\Delta f'_{ji} + \frac{n_i n_j}{kT}\left(\frac{e_i\omega_i}{\omega_i+\omega_j}\Delta\psi'_j - \frac{e_j\omega_j}{\omega_i+\omega_j}\Delta\psi'_j\right) &= \\ = -\frac{e_i\omega_i - e_j\omega_j}{\omega_i+\omega_j}X\frac{n_i n_j e_i e_j}{DkT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right).&\\ i = 1\cdots s&\\ j = 1\cdots s&\end{aligned} \tag{28}$$

Durch Kombination mit den Poissonschen Gleichungen (18):

$$n_j\Delta\psi'_j = -\frac{4\pi}{D}\sum_i e_i f'_{ji}$$

lassen sich die f'_{ji} eliminieren, und man erhält ein System von simultanen Differentialgleichungen für die ψ'_j:

$$\Delta(\Delta\psi_j') - \frac{4\pi}{DkT}\sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i+\omega_j}\Delta\psi_j' + \frac{4\pi}{DkT}\sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i+\omega_j}\Delta\psi_i' = \\ = \frac{4\pi}{DkT} X \sum_i \frac{e_i\omega_i - e_j\omega_j}{\omega_i+\omega_j}\frac{n_i e_i^2 e_j}{DkT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \qquad (29)$$

$j = 1 \cdots s$

Das System (29) läßt sich nur für den einfachsten Fall $s = 2$ in übersichtlicher Weise explizit lösen; ganz allgemein diskutiert man die Gleichungen (29) am besten mit Hilfe der Theorie für orthogonale Transformationen quadratischer Formen. Wir wollen uns in diesem Artikel in der Hauptsache auf einfache Elektrolyte beschränken, und geben nur für diese die Lösungen des Systems an.

Es soll indessen zunächst noch eine allgemeine Eigenschaft des Systems (29) erwähnt werden. Man kann aus allen Gleichungen des Systems eine Kombination machen, indem man mit $n_j e_j$ multipliziert und über den Index j summiert. Das gibt:

$$\sum_j n_j e_j \Delta(\Delta\psi_j') = 0.$$

Daraus folgt, weil sämtliche ψ_j' sowie die $\Delta\psi_j'$ im Unendlichen verschwinden und im Endlichen überall endlich sind:

$$\sum_j n_j e_j \psi_j' = 0, \qquad (30)$$

somit auch:

$$\sum_j n_j e_j \operatorname{grad}\psi_j' = 0$$

und, wenn wir die Werte von $\operatorname{grad}\psi_j'$ für $r = 0$ einsetzen:

$$\sum_j n_j e_j \mathfrak{E}_j = 0. \qquad (1)$$

Wir sehen, daß die Lösungen des Systems (29) für alle Fälle unsere Gleichgewichtsbedingung (1) befriedigen müssen. Die Gleichung (30) folgt in Wirklichkeit schon aus den in § 6 erwähnten Symmetrieeigenschaften unseres Problems. Wegen:

$$f_{ij}' + f_{ij}' = 0$$

ist:

$$\sum_{j,i} e_j e_i f_{ji}' = 0,$$

das gibt durch Kombination mit der Poissonschen Gleichung (18):

$$\sum_j n_j e_j \Delta\psi_j' = -\frac{4\pi}{D}\sum_{j,i} e_j e_i f_{ji}' = 0,$$

und, mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen, die Gleichung (30).

§ 8. Berechnung des asymmetrischen Zusatzfeldes für einfache Elektrolyte.

Im Fall $s = 2$ gestaltet sich die Lösung des Systems (29) besonders einfach. In diesem Fall ist nach (30):

$$n_1 e_1 \psi_1' + n_2 e_2 \psi_2' = 0 \qquad (31)$$

oder einfach:

$$\psi_1' = \psi_2', \qquad (31a)$$

weil $n_1 e_1 + n_2 e_2 = 0$.

Wir brauchen nur eine der Gleichungen (29), etwa:

$$\Delta(\Delta\psi_1') - \frac{4\pi}{DkT}\frac{n_2 e_2^2 \omega_2}{\omega_1+\omega_2}\Delta\psi_1' + \frac{4\pi}{DkT}\frac{n_1 e_1 e_2 \omega_1}{\omega_1+\omega_2}\Delta\psi_2' = \\ = \frac{4\pi}{DkT}\frac{e_2\omega_2 - e_1\omega_1}{\omega_1+\omega_2}\frac{n_2 e_2^2 e_1}{DkT} X \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \qquad (32)$$

Diese Gleichung läßt sich mit Rücksicht auf (31) umformen:

$$\Delta(\Delta\psi_1') - \frac{4\pi}{DkT}\frac{n_1 e_1^2\omega_1 + n_2 e_2^2\omega_2}{\omega_1+\omega_2}\Delta\psi_1' = \frac{4\pi}{DkT} X \frac{e_2\omega_2 - e_1\omega_1}{\omega_1+\omega_2}(n_2 e_2)\frac{e_1 e_2}{DkT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \qquad (33)$$

Wir führen ein:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\frac{n_1 e_1^2\omega_1 + n_2 e_2^2\omega_2}{\omega_1+\omega_2} = q\varkappa^2, \\ q = \frac{n_1 e_1^2\omega_1 + n_2 e_2^2\omega_2}{(n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2)(\omega_1+\omega_2)} = \frac{e_1\omega_1 - e_2\omega_2}{(e_1-e_2)(\omega_1+\omega_2)}, \qquad (34)$$

$$\Omega = X\frac{e_1 e_2}{DkT}, \qquad (35)$$

das gibt:

$$\Delta(\Delta\psi_1') - \varkappa_1^2 \Delta\psi_1' = \Omega\varkappa_1^2 \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \quad (36)$$

Eine partikuläre Lösung dieser Gleichung ist:

$$\psi_1' = \Omega \frac{\varkappa_1^2}{\varkappa^2(\varkappa^2 - \varkappa_1^2)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right).$$

Wir können noch eine beliebige Lösung der zugeordneten homogenen Gleichung:

$$\Delta(\Delta\psi' - \varkappa_1^2\psi') = 0$$

hinzufügen.

Wir setzen, nach den Überlegungen im Anfang von § 6, diesen Zusatz in der Form $xR(r)$, oder, was etwas bequemer ist, in der Form $\frac{\partial R(r)}{\partial x}$ an. So ergibt sich als allgemeinste in Betracht kommende Lösung von (36):

$$\psi_1' = \Omega \frac{\varkappa_1^2}{\varkappa^2 - \varkappa_1^2} \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{\varkappa^2}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A_1\frac{e^{\varkappa_1 r}}{r} + \right.$$

$$\left. + A_2\frac{e^{-\varkappa_1 r}}{r} + B_1 r^2 + \frac{B_2}{r}\right\}. \quad (37)$$

ψ_1' muß nun in unendlicher Entfernung vom Ion verschwinden; also ist:

$$A_1 = B_1 = 0.$$

Die Ladungsdichte, bzw. $\Delta\psi_1$ muß nun überall endlich bleiben. Nach (37) ist:

$$\Delta\psi_1' = \Omega \frac{\varkappa_1^2}{\varkappa^2 - \varkappa_1^2} \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \varkappa_1^2 A_2 \frac{e^{-\varkappa_1 r}}{r}\right\}.$$

Dieser Ausdruck bleibt für sehr kleine r nur dann endlich, wenn:

$$A_2 = -\frac{1}{\varkappa_1^2}.$$

Ebenso bleibt ψ_1' nur dann für kleine r endlich, wenn:

$$\frac{1}{\varkappa^2} + A_2 + B_2 = 0$$

bzw.

$$B_2 = \frac{1}{\varkappa_1^2} - \frac{1}{\varkappa^2}.$$

Wir erhalten somit:

$$\psi_1' = \Omega \frac{\varkappa_1^2}{\varkappa^2 - \varkappa_1^2} \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1 - e^{-\varkappa_1 r}}{\varkappa_1^2 r} - \frac{1 - e^{-\varkappa r}}{\varkappa^2 r}\right\} \quad (38)$$

Der Ausdruck in der Klammer ist für alle Werte von r analytisch. Wir erhalten, wenn wir denselben nach Potenzen von r entwickeln:

$$\psi_1' = \Omega \frac{\varkappa_1^2}{\varkappa^2 - \varkappa_1^2} \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{\varkappa_1} - \frac{1}{\varkappa} - \frac{\varkappa - \varkappa_1}{6} r^2 + \frac{\varkappa^2 - \varkappa_1^2}{24} r^3 \ldots\right\} =$$

$$= \Omega \frac{\varkappa_1^2}{\varkappa^2 - \varkappa_1^2} x\left\{-\frac{\varkappa - \varkappa_1}{3} + \frac{\varkappa^2 - \varkappa_1^2}{8} r \ldots\right\}.$$

Die Feldstärke im Nullpunkt hat nur eine x-Komponente:

$$X_1 = -\operatorname{grad}\psi_1'(0) = \Omega\frac{\varkappa_1^2}{3(\varkappa + \varkappa_1)} = \frac{e_1 e_2}{3DkT}\frac{q}{1 + \sqrt{q}}\varkappa X. \quad (39)$$

Nach (31a) ist:

$$X_2 = X_1. \quad (40)$$

q ist nach (34) eine reine positive Zahl < 1; $e_1 e_2$ ist immer < 0. Man sieht, daß die Zusatzfeldstärke immer dem äußeren Feld entgegenwirkt. Die Konzentration ist nur in dem Faktor $\varkappa$ enthalten; das Verhältnis $\frac{X_1}{X}$ ist daher, ebenso wie $\varkappa$, der Wurzel aus der Konzentration proportional.

Für binäre Elektrolyte, d. h. wenn $e_2 = -e_1$, wird in allen Fällen $q = \frac{1}{2}$; man erhält:

$$X_1 = X_2 = -\frac{e_1^2\varkappa}{6DkT}(2 - \sqrt{2})X. \quad (41)$$

In diesem Ausdruck sind die Beweglichkeiten nicht enthalten. Unser Resultat unterscheidet sich von dem Ausdruck, den Debye und Hückel für binäre Elektrolyte mit der Überführungszahl 0,5 finden, um den Faktor $2 - \sqrt{2} = 0{,}586$.

B. Die Beweglichkeiten der Ionen in einfachen Elektrolyten.

§ 9. Die Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen in einem einfachen Elektrolyten.

Wir haben abgeleitet, daß auf ein Ion in einem einfachen Elektrolyten bei der äußeren Feldstärke X wegen der endlichen Einstellungsgeschwindigkeit des gestörten statistischen Gleichgewichts nur die Feldstärke:

$$X + X_1 = X\left(1 + \frac{e_1 e_2 \varkappa}{3DkT}\frac{q}{1+\sqrt{q}}\right) \qquad (42)$$

wirkt, wo $\frac{X_1}{X}$ immer negativ ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions ist indessen, wie wir in unserer ersten Mitteilung[1]) gezeigt haben, nicht die Geschwindigkeit:

$$(X + X_1) e_j \omega_j$$

die der aufgelegten Kraft entspricht, sondern, wegen der Elektrophorese, um den Betrag:

$$\frac{e_j \varkappa}{6\pi\eta} X$$

kleiner. Die Gesamtgeschwindigkeit des Ions wird somit:

$$\left.\begin{aligned} v_j = X\Big(e_j\omega_j + \frac{e_1 e_2}{3DkT}\frac{q}{1+\sqrt{q}}\varkappa e_j\omega_j \\ - \frac{e_j}{6\pi\eta}\varkappa\Big); \end{aligned}\right| \qquad (43)$$

die Beweglichkeit der j-Ionen wird im elektrostatischen Maßsystem:

$$u_j = \frac{|v_j|}{X} = |e_j|\,\omega_j + \frac{e_1 e_2}{3DkT}\frac{q}{1+\sqrt{q}}|e_j|\,\omega_j\varkappa - \frac{e_j}{6\pi\eta}\varkappa. \qquad (44)$$

Wir wollen die Beweglichkeit $|e_j|\,\omega_j$ bei unendlicher Verdünnung mit u_j^0 bezeichnen, weiter setzen wir z_1 und z_2 für die Absolutwerte der Wertigkeiten der Ionen, und ε für das elektrische Elementarquantum, das gibt:

$$u_j = u_j^0 - \frac{\varepsilon^2}{3DkT}\frac{z_1 z_2 q}{1+\sqrt{q}}\varkappa u_j^0 - \frac{\varepsilon z_j}{6\pi\eta}\varkappa. \qquad (45)$$

Es ist allgemein üblich, die Wanderungsgeschwindigkeiten als Funktionen der äquivalenten oder molaren Konzentrationen darzustellen. Wir wollen uns der Äquivalentkonzentration bedienen, die wir mit μ bezeichnen.

1) Diese Zeitschr. **27**, 388, 1926.

Es ist also, wenn wir für die Avogadrosche Zahl $\mathbf{N}$ setzen:

$$\mu = \frac{1000}{\mathbf{N}} n_1 z_1 = \frac{1000}{\mathbf{N}} n_2 z_2, \qquad (46)$$

$$\left.\begin{aligned} \varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\left(n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2\right) = \\ = \frac{4\pi\mathbf{N}\varepsilon^2}{1000\,DkT}(z_1 + z_2)\,\mu. \end{aligned}\right| \qquad (47)$$

Wir führen weiter ein:

$$w = \frac{2q}{1+\sqrt{q}} z_1 z_2, \qquad (48)$$

wo, nach (34):

$$\left.\begin{aligned} q = \frac{e_1\omega_1 - e_2\omega_2}{(e_1 - e_2)(\omega_1 + \omega_2)} = \\ = \frac{z_1 z_2 (u_1^0 + u_2^0)}{(z_1 + z_2)(z_2 u_1^0 + z_1 u_1^0)} \end{aligned}\right| \qquad (49)$$

Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} u_j = u_j^0 - \Big(\frac{\varepsilon^2}{6DkT} w u_j^0 + \\ + \frac{\varepsilon}{6\pi\eta} z_j\Big)\sqrt{\frac{4\pi\mathbf{N}\varepsilon^2}{1000\,DkT}}\sqrt{(z_1+z_2)\mu}. \end{aligned}\right| \qquad (50)$$

Es bedeuten hier D Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, η Viskosität, und T Temperatur, während ε, k und $\mathbf{N}$ universelle Konstanten sind. Wir setzen dafür ein:

$$\varepsilon = 4{,}774 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. Einh.},$$
$$\mathbf{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23},$$
$$k = 1{,}371 \cdot 10^{-16} \text{ erg};$$

das gibt:

$$u_j = u_j^0 - \Big(\frac{0{,}986 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} w u_j^0 + \frac{9{,}014 \cdot 10^{-2}}{\eta (DT)^{1/2}} z_j\Big)\sqrt{(z_1+z_2)\mu}.$$

Wir haben so die Beweglichkeiten im elektrostatischen Maßsystem, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeiten bei einem Potentialgefälle von 300 Volt pro Zentimeter angegeben. Für die Wanderungsgeschwindigkeiten bei 1 Volt/cm wollen wir

$$\overline{u}_j = \frac{1}{300} u_j, \text{ bzw. } \overline{u_j^0} = \frac{1}{300} u_j^0$$

schreiben und erhalten:

$$\overline{u}_j = \overline{u_j^0} - \Big(\frac{0{,}986 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} w \overline{u_j^0} + \frac{3{,}005 \cdot 10^{-4}}{\eta (DT)^{1/2}} z_j\Big)\sqrt{(z_1+z_2)\mu}. \qquad (51)$$

Es ist nun weiter allgemein üblich, nicht die $\overline{u_j}$ selbst, sondern die den $\overline{u_j}$ proportionalen Leitfähigkeitsanteile pro Grammäquivalent für die einzelnen Ionenarten als Beweglichkeiten zu bezeichnen. Wir schreiben für dieselben

$$l_j = 96\,500\,\overline{u_j}; \quad \text{bzw.} \quad l_j^0 = 96\,500\,\overline{u_j^0}.$$

Es besteht dabei zwischen der Leitfähigkeit λ und den l_j die Beziehung:

$$\lambda = \sum_j l_j \frac{\mu_j}{1000}. \tag{52}$$

Wir erhalten für die l_j:

$$\left.\begin{aligned} l_j = l_j^0 - \Big(&\frac{0{,}986\cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} w\, l_j^0 + \\ &+ \frac{29{,}0}{\eta (DT)^{1/2}} z_j\Big) \sqrt{(z_1+z_2)\,\mu} \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

wo:

$$\left.\begin{aligned} w &= \frac{2q}{1+\sqrt{q}} z_1 z_2; \\ q &= \frac{z_1 z_2 (l_1^0 + l_2^0)}{(z_1+z_2)(z_2 l_1^0 + z_1 l_2^0)}. \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Für binäre Elektrolyte, wo $z_1 = z_2 = z$, ist immer $q = \frac{1}{2}$, bzw. $w = (2-\sqrt{2})\,z^2$; die Formel (53) vereinfacht sich dann zu:

$$l_j = l_j^0 - \Big(\frac{5{,}78\cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} z^2 l_j^0 + \frac{29{,}0}{\eta (DT)^{1/2}}\Big) \sqrt{2z\mu}. \tag{55}$$

Für die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = l_1 + l_2$ erhalten wir, wenn $\Lambda_0 = l_1^0 + l_2^0$:

$$\left.\begin{aligned} \Lambda = \Lambda_0 - \Big(&\frac{0{,}986\cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} w \Lambda_0 + \\ &+ \frac{29{,}0}{(DT)^{1/2}} (z_1+z_2)\Big) \sqrt{(z_1+z_2)\,\mu}; \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

für binäre Elektrolyte:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \Big(\frac{5{,}78\cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} z^2 \Lambda_0 + \frac{58{,}0}{(DT)^{1/2}} z\Big) \sqrt{2z\mu}. \tag{57}$$

§ 10. Diskussion der berechneten Beweglichkeiten.

Die Abnahme der Beweglichkeit mit der Konzentration ist, wie schon von Debye und Hückel gefunden, für genügend kleine Konzentrationen der Wurzel aus der Konzentration proportional. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich, im Gegensatz zum Befunde von Debye und Hückel, bei Kenntnis der Beweglichkeiten, welche die beiden vorkommenden Ionenarten bei großen Verdünnungen besitzen, von vornherein berechnen. Der absolute Betrag des von der Elektrophorese herrührenden Anteils an der Beweglichkeitsverminderung ist, wie schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben, bei kleinen Konzentrationen nur abhängig von dem Typus des Elektrolyten, und unabhängig von der Beweglichkeit selbst. Bei höheren Konzentrationen wird natürlich nicht diese einfache Sachlage bestehen bleiben, weil man die Wechselwirkung zwischen Ionenkräften und Elektrophorese in Betracht ziehen muß. Die durch Elektrophorese bewirkten Beweglichkeitsverminderungen der verschiedenen Ionenarten im selben Elektrolyten sind auch bei Gemischen den Wertigkeiten proportional.

Der durch Ionenkräfte bewirkte Anteil der Beweglichkeitsverminderungen macht bei einfachen Elektrolyten für beide Ionenarten denselben Bruchteil der Beweglichkeit aus. Die relative Beweglichkeitsverminderung ist für diesen Anteil außer vom Typus des Elektrolyten, bei verschiedenen Wertigkeiten der Ionen noch vom Verhältnis der Beweglichkeiten abhängig. Diese Abhängigkeit ist durch den Faktor $\frac{2q}{1+\sqrt{q}}$ gegeben. Die Größe q hat für $l_1^0 >> l_2^0$ den Grenzwert $\frac{z_1}{z_1+z_2}$, für $l_1^0 << l_2^0$ den Grenzwert $\frac{z_2}{z_1+z_2}$. Dazwischen ändert sich q sowie der Ausdruck $\frac{2q}{1+\sqrt{q}}$ monoton mit dem Verhältnis $\frac{l_1^0}{l_2^0}$, speziell ist für $\frac{l_1^0}{l_2^0} = \frac{z_1}{z_2}$ (d. h. bei gleichen Reibungskonstanten) immer $q = \frac{1}{2}$, und

$$\frac{2q}{1+\sqrt{q}} = 2-\sqrt{2}$$

ebenso wenn $z_1 = z_2$. Wir finden somit, daß die Wirkung der Ionenkräfte um so stärker ist, je mehr sich das höherwertige Ion am Stromtransport beteiligt; indessen bewegt sich der dabei auftretende Proportionalitätsfaktor immer zwischen zwei durch das Verhältnis der Wertigkeiten gegebenen Grenzwerten. Es soll noch bemerkt werden, daß immer $\frac{2q}{1+\sqrt{q}} < 1$ ist.

Für binäre Elektrolyte, wo $w = (2-\sqrt{2})\,z^2$, fordert die Theorie, daß die Beweglichkeit eines Ions in verschiedenen Elektrolyten bei gleicher Konzentration die gleiche sein muß, eine Regel, die schon längst von Kohlrausch empirisch aufgestellt wurde. Wenn man sich auf Ionen

von nicht sehr verschiedenen Beweglichkeiten beschränkt, wird auch ein angenähertes Zutreffen dieser Regel bei verschiedenen Wertigkeiten der Ionen verständlich.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeitsverminderung vom Lösungsmittel ist für das erste Glied in Formel (53) durch den Faktor $D^{-1/2}$, für das zweite durch den Faktor $D^{-1/2}\eta^{-1}$ gegeben. Die durch Ionenkräfte bewirkte relative Beweglichkeitsverminderung ist somit in verschiedenen Lösungsmitteln umgekehrt proportional $D^{1/2}$. Für den Einfluß der Elektrophorese ist zu bemerken, daß sich die absolute Verminderung wie $D^{-1/2}\eta^{-1}$, die relative Verminderung indessen wie $D^{-1/2}\left(l_j^0\,\eta\right)^{-1}$ ändert. Das Produkt $l_j^0\,\eta$ ist nun nach der Waldenschen Regel in vielen Fällen für verschiedene Lösungsmittel ungefähr konstant[1]) (konstanter Ionenradius). Die Abhängigkeit der durch Elektrophorese bewirkten relativen Beweglichkeitsverminderung vom Lösungsmittel wird daher auch im wesentlichen durch die Dielektrizitätskonstante, und zwar durch den Faktor $D^{-1/2}$ gegeben sein.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit ist nach (53) für die durch Ionenkräfte bewirkte relative Beweglichkeitsverminderung der Faktor $(DT)^{-3/2}$, für die Elektrophorese der Faktor $(DT)^{-1/2}\left(l_j^0\,\eta\right)^{-1}$ maßgebend. Das Produkt DT zeigt nun bei fast allen Dipolflüssigkeiten eine langsame Abnahme mit wachsender Temperatur. (Die Abnahme ist am größten für Flüssigkeiten mit starker thermischer Ausdehnung, aber auch beim Wasser im ganzen Gebiet 0—100° vorhanden.) Das Produkt $l_j^0\,\eta$ ist meistens, entsprechend der Waldenschen Regel, ziemlich unabhängig von der Temperatur, oder es nimmt mit der Temperatur ab.

Allgemein gesprochen, wird man erwarten, daß die durch Ionenkräfte und Elektrophorese bewirkte relative Beweglichkeitsverminderung so gut wie immer mit der Temperatur etwas wächst.

§ 11. Allgemeine Gesichtspunkte zur Prüfung der Theorie.

Ehe wir zur Prüfung der Theorie an dem vorliegenden Versuchsmaterial übergehen, ist es notwendig, etwas über die ihr zugrunde liegenden Voraussetzungen zu sagen.

Wir haben den Einfluß der zwischen den Ionen wirkenden elektrischen Kräfte auf die Beweglichkeiten mit Hilfe eines für verdünnte Lösungen angepaßten Näherungsverfahrens berechnet. Entsprechend dem Umstand, daß für große Abstände die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen dem Gesetz von Coulomb, und die elektrophoretische Mitführung den gewöhnlichen hydrodynamischen Gesetzen folgen, haben wir für die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Konzentration eine Grenzformel abgeleitet, die von den individuellen Eigenschaften der Ionen nur noch die Wertigkeiten und die Beweglichkeiten selbst enthält. Die Formel läßt sich schreiben:

$$l_j = l_j^0 - \alpha_j\sqrt{\mu} \qquad (58)$$

(μ = Äquivalentkonzentration).

Der Unterschied zwischen unserer Theorie und der älteren von Debye und Hückel besteht darin, daß sich nach unserer Theorie die Konstante α_j, wie oben erwähnt, von vornherein aus den Grenzbeweglichkeiten l_i^0 berechnen läßt, während dieselbe nach der älteren Theorie unbestimmt blieb. Die Formel ist als eine Grenzformel aufzufassen, in dem Sinne, daß eine graphisch gegen die Wurzel aus der Konzentration aufgezeichnete Kurve für die Beweglichkeit bei der Konzentration Null mit endlicher Neigung eintreffen muß, und zwar läßt sich nach unserer Theorie die Neigung berechnen, was bei Debye und Hückel nicht der Fall war. Demnach läßt sich die neue Theorie viel schärfer prüfen, und man wird besser entscheiden können, wie weit sich neben den berücksichtigten Einflüssen noch andere geltend machen.

Wir wollen die wichtigsten Vereinfachungen, die in der Ableitung gemacht wurden, zusammenfassen.

Erstens haben wir uns mit dem Anfang der Entwicklung der Boltzmannschen Formel begnügt, was im wesentlichen auf dasselbe hinauskommt, als ob wir für kleine Abstände der Ionen nicht genau mit dem Coulombschen Gesetz gerechnet hätten; weiter haben wir bei diesem modifizierten Coulombschen Gesetz die endlichen Ionenabmessungen gegen den mittleren Radius $\frac{1}{\varkappa}$ der Ionenatmosphäre vernachlässigt.

Eine zweite Vereinfachung besteht darin, daß wir die Wechselwirkung zwischen den Ionenkräften und der Elektrophorese vernachlässigt haben.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß der durch diese beiden Vereinfachungen bewirkte Fehler in Formel (58) in erster Näherung die Form:

$$\beta\log\frac{\mu_0}{\mu} \qquad (59)$$

1) Wasser nimmt in dieser Hinsicht eine Sonderstellung ein.

haben muß. Dabei sollte es prinzipiell möglich sein, die Konstante β in ähnlicher Weise wie die Konstante α in Formel (58) von vornherein zu berechnen, während μ_0 von dem Ionendurchmesser abhängt.

Die genaue Berechnung von β ist uns nicht gelungen; aber die Größenordnung läßt sich sicher feststellen. Es zeigt sich dabei, daß der Einfluß des durch (59) gegebenen Gliedes bei den Konzentrationen, auf die wir uns im wesentlichen beschränken werden, nämlich $\frac{1}{10000} < \mu < \frac{1}{200}$, entweder praktisch nicht in Betracht kommt, oder mit hinreichender Näherung durch ein in μ lineares Glied zu ersetzen ist[1]).

Eine Überschlagsrechnung läßt erwarten, daß das Verhältnis dieses Korrektionsgliedes zu dem durch (58) gegebenen Wurzelglied von derselben Größenordnung ist, wie das Verhältnis des Wurzelgliedes zur Beweglichkeit selbst. Bei wässerigen Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte sind die nach dem Wurzelgesetz berechneten relativen Beweglichkeitsverminderungen für $\mu = 0{,}01$ von der Größenordnung $^1/_{10}$; die bei strengerer Rechnung beizufügenden Korrektionen sind demnach von der Größenordnung 1 Proz., so daß dieselben bei der Konzentration $\mu = 0{,}01$ noch in Betracht kommen, aber nicht viel ausmachen.

Außer den genannten mathematischen Approximationen haben wir noch physikalische Vereinfachungen gemacht. Wir haben eine vollständige Dissoziation vorausgesetzt, über die wir von vornherein nichts wissen können. Weiter haben wir die Kräfte zwischen den Ionen für alle Abstände nach dem Coulombschen Gesetz berechnet, was sicher nicht erlaubt ist; vielmehr wird man für kleine Abstände der Ionen bedeutende Abweichungen von diesem Gesetz erwarten, die bald im Sinne einer Abstoßung, bald im Sinne einer verstärkten Anziehung wirken können. Eine molekulartheoretische Überlegung stellt fest, daß die so auftretenden Zusätze zu den Coulombschen Kräften umgekehrt wie die fünfte Potenz, zum Teil noch stärker mit dem Abstand abnehmen, und daß die Wirkungen der Kräfte nur in den ersten Molekülschichten, die ein Ion umgeben, wesentlich werden.

Der Einfluß dieser Kräfte auf die Beweglichkeit wird für verdünnte Lösungen der Konzentration proportional sein, so daß derselbe für hinreichend verdünnte Lösungen gegen den der Wurzel aus der Konzentration proportionalen Einfluß der elektrischen Kräfte zurücktreten muß. Über die Größe der zu erwartenden Zusatzkräfte, oder über ihren Einfluß auf die Beweglichkeit läßt sich von vornherein wenig entscheiden. Man wird indessen für den Fall, daß es sich um abstoßende Zusatzkräfte handelt, erwarten, daß dieselben über die erste ein Ion umgebende Molekülschicht nicht merklich hinausgehen, und höchstens die anderen Ionen von dieser ersten Schicht vollkommen ausschließen können, was nun nichts anderes bedeutet, als eine Vergrößerung der Ionenabmessungen durch Anlagerung von Molekülen des Lösungsmittels. Der Einfluß abstoßender Kräfte auf die Beweglichkeiten der Ionen wird demnach immer von derselben Größenordnung sein, wie der Einfluß des Ionendurchmessers.

Während man so für die Wirkungen abstoßender Kräfte, welche die Häufigkeit gewisser Konfigurationen höchstens um 100 Proz. vermindern, eine Grenze angeben kann, ist die Angabe einer solchen Grenze für den Fall anziehender Kräfte, welche die Häufigkeit der genannten Konfigurationen um viele hundert Prozent erhöhen können, nicht möglich. Wir wissen dabei zwar, daß für hinreichend kleine Konzentrationen die Einflüsse der Abweichungen von den Coulombschen Kräften gegen die Einflüsse der Coulombschen Kräfte selbst zurücktreten müssen, aber nicht, welche Konzentrationen dafür genügend klein sind.

Was schließlich die Voraussetzung einer vollständigen Dissoziation betrifft, bleibt unser Resultat unabhängig von derselben bestehen, wenn wir überall mit den wirklichen Ionenkonzentrationen rechnen. Die wirklichen Ionenkonzentrationen lassen sich bei Kenntnis der Dissoziationskonstanten nach dem Massenwirkungsgesetz, nötigenfalls mit Rücksicht auf die Aktivitäten der Ionen, berechnen; in wenigen Fällen läßt sich der Dissoziationsgrad auch direkt optisch bestimmen.

Wir wollen untersuchen, wie groß die Dissoziationskonstante bei einem ein-einwertigen Elektrolyten in Wasser sein muß, damit die durch

---

1) Wenn wir die größte Konzentration, die wir noch betrachten, mit μ_1 bezeichnen, können wir setzen:

$$\beta\mu\log\frac{\mu}{\mu_0} = \beta\mu\log\frac{\mu_1}{\mu_0} + \Delta = \beta_1\mu + \Delta$$

$$\Delta = \beta\mu\log\frac{\mu}{\mu_1}.$$

Der Fehler Δ verschwindet für $\mu = 0$ und für $\mu = \mu_1$, dazwischen hat er seinen größten Zahlenwert für $\mu = \frac{\mu_1}{2.718}$, nämlich $\Delta_{max} = \frac{\beta\mu_1}{2.718}$. Bei ein-einwertigen Elektrolyten in Wasser macht nun Δ_{max} für $\mu_1 = 0{,}005$ weniger als 0,1 Proz. der Beweglichkeit aus, fällt somit innerhalb der Fehlergrenzen bei den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch. Für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen ist Δ_{max} etwas größer; indessen sind hier auch die Messungen nicht so genau.

Rückgang der Dissoziation bewirkte Beweglichkeitsverminderung von derselben Größenordnung wird, wie die durch elektrische Kräfte bewirkte. Dabei können wir uns, weil es sich nur um eine Schätzung der Größenordnung handelt, ruhig mit Näherungsformeln begnügen, indem wir den Einfluß der elektrischen Kräfte nach dem Grenzgesetz (58) und den Einfluß der unvollständigen Dissoziation nach dem klassischen Massenwirkungsgesetz ohne Rücksicht auf die Aktivitäten berechnen. Das klassische Massenwirkungsgesetz lautet für ein-einwertige Elektrolyte, wenn wir den Bruchteil der undissoziierten Moleküle mit φ bezeichnen:

$$\frac{\mu(1-\varphi)^2}{\varphi} = k$$

(k = Dissoziationskonstante).

Für unseren Vergleich kommen hier nur Fälle in Betracht, wo φ klein ist; wir können dann näherungsweise setzen:

$$\frac{\mu}{\varphi} = k$$

oder:

$$\varphi = \frac{\mu}{k}.$$

Die durch Rückgang der Dissoziation bewirkte Beweglichkeitsverminderung ist demnach:

$$\frac{1}{k} l_j^0 \mu, \tag{60}$$

während die durch elektrische Kräfte bewirkte Beweglichkeitsverminderung:

$$\alpha_j \sqrt{\mu}$$

beträgt. Man sieht, daß es für jeden Wert von k eine Konzentration gibt, wo beide Einflüsse gleich groß werden, nämlich, wenn:

$$\sqrt{\mu} = \frac{k\alpha}{l_j^0}. \tag{61}$$

Bei konzentrierteren Lösungen überwiegt der Einfluß der abnehmenden Dissoziation, bei verdünnteren Lösungen dagegen derjenige der elektrischen Kräfte, und zwar bei hinreichend kleinen Konzentrationen vollständig, weil sich das Verhältnis

$$\frac{\frac{1}{k} l_j^0 \mu}{\alpha_j \sqrt{\mu}} = \frac{l_j^0}{k\alpha} \sqrt{\mu}$$

immer mit abnehmender Konzentration schließlich dem Wert Null nähern muß.

Unsere Formel:

$$l_j = l_j^0 - \alpha_j \sqrt{\mu}$$

bleibt somit in allen Fällen als Grenzformel bestehen; aber es wird auf die Dissoziationskonstante ankommen, ob der Gültigkeitsbereich der Formel bis zu praktisch für Messungen zugänglichen Konzentrationen reicht.

Für ein-einwertige Elektrolyte in Wasser ist α_j von derselben Größenordnung wie l_j^0 (bei Wasserstoff und Hydroxylion ist α_j etwas kleiner). Wenn nun etwa $k = 0{,}01$ ist, so wird nach (61) für alle Konzentrationen $\mu > 0{,}0001$, d. h. für alle praktisch erreichbare Konzentrationen, der Einfluß der unvollständigen Dissoziation überwiegen. Wenn $k = 0{,}1$, wird der Einfluß der unvollständigen Dissoziation etwa bei einer Konzentration $\mu = 0{,}01$ demjenigen der elektrischen Kräfte gleichkommen; man kann in diesem Fall die beiden Einflüsse wegen der verschiedenen Form der Konzentrationsabhängigkeit ganz gut nebeneinander erkennen, und so aus der Leitfähigkeitskurve die Dissoziationskonstante berechnen.

Durch Kombination der Näherungsformeln (58) und (60) ergibt sich nämlich:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha\sqrt{\mu} - \frac{\Lambda_0}{k}\mu, \tag{62}$$

so daß sich die Leitfähigkeitskurve, gegen $\sqrt{\mu}$ aufgezeichnet, durch eine nach unten gekrümmte Parabel darstellen läßt; aus der Krümmung der Parabel läßt sich die Dissoziationskonstante berechnen. Eine gewisse Unsicherheit bleibt immerhin an der Berechnung haften, weil die Berücksichtigung der Viskositätsänderung mit der Konzentration, des endlichen Iondurchmessers und der mathematischen Vereinfachungen der Rechnung auch in μ lineare Glieder hineinbringt, die sich nur näherungsweise schätzen lassen.

Die Formel (62) hat ihrer Ableitung nach einen ziemlich beschränkten Gültigkeitsbereich; wenn $\Lambda_0 - \Lambda$ mehr als einige Prozente von Λ_0 beträgt, darf man sich nicht mehr mit der Näherungsformel (60) begnügen, sondern man muß mit dem vollen Massenwirkungsgesetz, das noch mit Rücksicht auf die Aktivitäten der Ionen zu verbessern ist, rechnen. Aus diesen Gründen bekommt man dann an Stelle der durch (62) dargestellten, nach unten gekrümmten Anfangsparabel eine Leitfähigkeitskurve, die für größere Konzentrationen durch eine Wendetangente in eine nach oben gekrümmte Kurve übergeht. Dem so berechneten Verlauf wird sich dann in Wirklichkeit noch das früher besprochene Glied $\beta\mu \log \frac{\mu}{\mu_0}$ überlagern.

Eigentlich wird man auch nicht zwischen einem Rückgang der Dissoziation und den Wirkungen starker, durch anziehende Zusatzkräfte bewirkter Abweichungen von dem Coulomb-

schen Gesetz unterscheiden können. Die scharfe Unterscheidung dieser beiden Vorgänge läßt sich indessen schon aus prinzipiellen Gründen nicht durchführen, weil auch die Zusammenlagerung der Ionen zu undissoziierten Molekülen durch anziehende Kräfte bewirkt wird.

Wenn nun die Abnahme der Beweglichkeiten bei verdünnten Lösungen stärker ist, als nach der Grenzformel berechnet, werden wir immer auf eine Zusammenlagerung der Ionen schließen können, aber wir können aus der Leitfähigkeitskurve nicht entscheiden, in welcher Weise diese Zusammenlagerung vor sich geht, ob z. B. die Ionen dabei noch eine gewisse Bewegungsfreiheit behalten. Für die Lösung solcher Fragen scheint es aussichtsreich, andere physikalische Eigenschaften der Lösung, z. B. Viskosität und optisches Verhalten zu betrachten; in bestimmten Fällen, insbesondere bei Säuren, wird man von vornherein einen Rückgang der Dissoziation als wahrscheinlich ansehen. Es gehört im übrigen nicht hierher, auf diese Fragen näher einzugehen.

Was die mathematische Behandlung des Problems betrifft, erscheint es für alle Fälle, außer möglicherweise für konzentrierte Lösungen, angemessen, den Einfluß der hier besprochenen Vorgänge mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes darzustellen, wobei die eingehende „Dissoziationskonstante" evtl. die Stärke der anziehenden Kräfte mißt.

Man wird erwarten, daß die Tendenz zur Zusammenlagerung der Ionen im allgemeinen bei kleiner Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und bei großen Wertigkeiten der Ionen am stärksten hervortritt. Für die Prüfung der Theorie erscheint es zweckmäßig, zunächst diejenigen Fälle auszusuchen, wo sich der Einfluß der Coulombschen Kräfte möglichst rein zeigt. Wir wollen uns demnach in dieser Mitteilung auf Leitfähigkeitsmessungen von wässerigen Lösungen beschränken, man wird dabei schon aus dem Verhalten der zweiwertigen binären Elektrolyte in Wasser gewissermaßen auf das bei ein-einwertigen Elektrolyten in Lösungsmitteln mit kleineren Dielektrizitätskonstanten zu erwartende Verhalten schließen können.

Wir werden für die Prüfung der Theorie in erster Linie die von Debye und Hückel benutzten Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch anwenden; dazu kommen Weilands Messungen an sehr verdünnten KCl-Lösungen, die Messungen von Kraus und Parker an HJO_3 und diejenigen von Parker an HCl[1]).

Wir haben einige bei Kohlrausch vorkommende Salze, bei denen Hydrolyse oder verwandte Erscheinungen zu erwarten sind[1]), ausgelassen, nämlich $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $K_2C_2O_4$ und die Fluoride. Außerdem wurde noch das $ZnSO_4$ ausgelassen, weil das von Kohlrausch für seine Messungen benutzte Salz nicht ganz rein war.

Außer den Leitfähigkeitsmessungen kommen für die Prüfung der Theorie prinzipiell noch Messungen an Überführungszahlen in Betracht; dieselben sind indessen wegen der geringeren Meßgenauigkeit für eine quantitative Prüfung der Theorie weniger gut geeignet. Wir wollen

1) Es existieren noch eine große Anzahl von guten Leitfähigkeitsmessungen in großen Verdünnungen, zum Teil aus den letzten Jahren. Die hier bevorzugte Auswahl gibt indessen einen guten Eindruck davon, wie die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung überhaupt steht, und es wäre ein zweifelhafter Vorteil, viel mehr mitzunehmen; ein großes, inhomogenes Beobachtungsmaterial würde die Übersichtlichkeit zu sehr beeinträchtigen.

Wir möchten trotzdem einige andere Untersuchungen kurz erwähnen. Das sind erstens die Messungen von Walden und Ulich, die sich auf Leitfähigkeiten von einwertigen binären Elektrolyten in Wasser bei 0°, 18° und 100° beziehen (Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 49. 1923). Die Übereinstimmung mit der Theorie ist bei allen Temperaturen befriedigend. Frazer und Hartley (Proc. Roy. A, **109**, 351, 1925) haben einwertige binäre Elektrolyte in Methylalkohol untersucht; sie finden das Wurzelgesetz innerhalb der Meßgenauigkeit bestätigt. Die Neigungen stimmen in den meisten Fällen innerhalb + 10 Proz. mit den theoretischen überein; bei den Nitraten sind indessen die Abweichungen zum Teil bedeutend größer, und zwar verlaufen die stark abweichenden Kurven durchweg zu steil, aber mit einer schwachen Krümmung, die eine zwanglose Extrapolation mit der theoretischen Grenzneigung möglich macht. Diese Abweichungen lassen sich demnach durch Assoziation erklären. Es ist von Interesse, festzustellen, daß die Assoziation der Nitrate in der Reihenfolge Li, Na, K zunimmt, gerade wie in Wasser, und daß die Reihe durch Rb, Cs, Ag fortgesetzt wird.

1) Die in der Lösung anwesende Kohlensäure hat dabei einen großen Einfluß. Das Wasser, das Kohlrausch für die Herstellung seiner Lösungen benutzte, hatte ein Leitvermögen von ungefähr 10^{-6}, und er macht es wahrscheinlich, daß dies Leitvermögen im wesentlichen von Kohlensäure herrührt. Wenn man die Kohlensäure für das ganze Leitvermögen verantwortlich macht, berechnet sich daraus ein Kohlensäuregehalt von $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Bei nicht zu weitgehend hydrolysierten Salzen wird die Wasserstoffionenkonzentration für die verdünntesten Lösungen durch die Kohlensäure festgelegt, und zwar auf $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ gegenüber $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ für reines Wasser von 18° C. Wenn nun ein Salz einer schwachen Base vorliegt, wird die Hydrolyse durch die Kohlensäure zurückgedrängt, so daß man die Leitfähigkeit von ziemlich schwachen Basen noch ohne merkliche Störung bis zu den größten Verdünnungen messen kann; erst bei einer Dissoziationskonstante $k < 5 \cdot 10^{-6}$ wird die Hydrolyse einen Fehler von mehr als 0,1 Einheit in der Äquivalentleitfähigkeit bewirken können. Im Fall einer schwachen Säure wirkt die Kohlensäure natürlich umgekehrt, im Sinne einer verstärkten Hydrolyse, die bei $k < 5 \cdot 10^{-5}$ bemerkbar wird. Dabei wird man die Leitfähigkeit zu klein beobachten, weil sich die H-Ionen der Kohlensäure mit den Anionen des Salzes zu undissoziierten Säuremolekülen oder Ionen niedriger Wertigkeit vereinigen; der Effekt ist beim $K_2C_2O_4$ sehr deutlich zu beobachten. Kohlrausch hat die Erscheinung bemerkt, ohne die Erklärung anzugeben.

uns deshalb in dieser Mitteilung nicht eingehend damit beschäftigen, sondern, was die Überführungszahlen betrifft, nur die allgemeinen Folgerungen aus der Theorie mit der Erfahrung qualitativ vergleichen.

C. Prüfung der Theorie an Leitfähigkeitsmessungen in wässerigen Lösungen.

§ 12. Ein-einwertige Elektrolyte.

Wir wollen uns auf Leitfähigkeitsmessungen, die bei 18° C oder 25° C ausgeführt sind, beschränken. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers beträgt bei 18°C nach Drude $D = 81{,}3$, bei 25° C $D = 78{,}8$, die Viskosität bei 18° C $\eta = 0{,}01056$, bei 25° C $\eta = 0{,}00895$. Durch Einsetzen in Formel (56) erhalten wir für wässerige Lösungen bei 18° C:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}270\, w\Lambda_0 + 17{,}85\,(z_1+z_2))\sqrt{(z_1+z_2)\,\mu}, \quad (63)$$

bei 25° C:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}274\, w\Lambda_0 + 21{,}14(z_1+z_2))\sqrt{(z_1+z_2)\,\mu}. \quad (64)$$

Für einwertige binäre Elektrolyte ergibt sich bei 18° C:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}159\,\Lambda_0 + 35{,}7)\sqrt{2\mu}, \quad (65)$$

bei 25° C:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}161\,\Lambda_0 + 42{,}3)\sqrt{2\mu}. \quad (66)$$

Nach unseren Formeln müssen die Leitfähigkeitskurven binärer Elektrolyte bei großen Verdünnungen ein sehr einfaches Verhalten zeigen, indem der Verlauf der Kurve nur durch die Grenzleitfähigkeit bestimmt ist. Wenn man die Kurven gegen die Wurzel der Konzentration aufzeichnet, sind die Grenzneigungen durch eine lineare Funktion der Grenzleitfähigkeit gegeben.

Fig. 2 illustriert das allgemeine Verhalten der binären Elektrolyte; wir haben darin die Leitfähigkeitskurven von vier verschiedenen Elektrolyten mit den zugehörigen, von der Theorie geforderten Grenzneigungen aufgezeichnet. Man sieht, wie die Grenzneigung mit Λ_0 wächst, aber nicht proportional, sondern langsamer, so daß die relative Leitfähigkeitsabnahme bei $LiJO_3$ viel größer ist, wie bei HCl, während die absolute Leitfähigkeitsabnahme bei HCl am größten ist. Bei höheren Konzentrationen machen sich noch andere individuelle Unterschiede der Ionen bemerkbar; die absolute Abnahme ist von etwa $\mu = 0{,}5$ an bei $LiJO_3$ größer als bei KCl; diese Erscheinung ist im wesentlichen auf die große Viskosität der $LiJO_3$ Lösungen zurückzuführen.

Fig. 2 ist eigentlich für einen viel zu großen Konzentrationsbereich aufgezeichnet; die Theorie ist vorläufig nur für sehr verdünnte Lösungen durchgeführt worden. Trotzdem zeigt sich, daß die individuellen Unterschiede der gewählten Elektrolyte qualitativ im wesentlichen durch dieselben Ursachen wie in sehr verdünnten Lösungen, nämlich durch die zusammengesetzten Wirkungen von Ionenkräften und Elektrophorese bestimmt

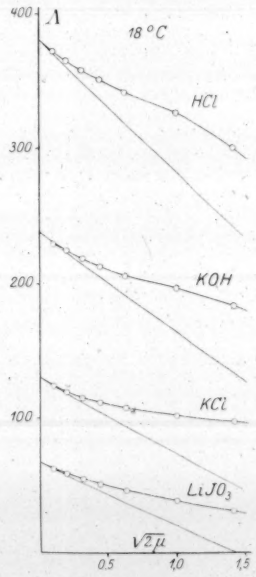


Fig. 2.

sind. Der wesentlichste störende Einfluß scheint bei den gewählten Elektrolyten von der Viskosität herzurühren.

Die quantitative Prüfung der Theorie wird sich in erster Linie darauf richten, zu sehen, ob die berechneten Grenzneigungen auch wirklich mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Man wird dabei den Vergleich an sehr verdünnten Lösungen anstellen. Was Salzlösungen betrifft, haben schon Debye und Hückel aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch bei 18° C eine große Zahl von Grenzneigungen berechnet[1]). Sie haben dabei, um den Abweichungen von dem Grenzgesetz

1) Debye und Hückel, diese Zeitschr. 24, 305, 1923; F. Kohlrausch, Ges. Abh. II, 943, 1266; Berl. Ber. 1900 (I) 581; 1900 (II), 1002.

Rechnung zu tragen, die Formel für die molare Leitfähigkeit in der Form:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{2\gamma} + \beta \cdot 2\gamma$$

angesetzt, wo γ die molare Konzentration bedeutet, und aus den von Kohlrausch für die Konzentration $\gamma = 0{,}0001$, $0{,}0002$, $0{,}0005$, $0{,}001$, $0{,}002$, und $0{,}005$ angegebenen Werten die Koeffizienten α und β in der obigen Formel nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Für ein-einwertige Elektrolyte ist $\mu = \gamma$, durch Vergleich mit unserer Grenzformel (65) erhalten wir den theoretischen Wert für α (bei 18° C):

$$\alpha_{\text{theor.}} = 0{,}159\, \Lambda_0 + 35{,}7.$$

In der Tabelle I sind die von Debye und Hückel gefundenen Werte von Λ_0 und α ($\alpha_{\text{exp.}}$) sowie die nach der neuen Theorie mit Hilfe der Λ_0 berechneten α Werte ($\alpha_{\text{theor.}}$) gegeben.

Tabelle I.

	Λ_0	$\alpha_{\text{exp.}}$	$\alpha_{\text{theor.}}$	$\alpha_{\text{exp.}} - \alpha_{\text{theor.}}$
$LiCl$	98,93	57,35	51,4	6,0
$LiJO_3$	67,35	48,33	46,4	1,9
$LiNO_3$	35,24	56,27	50,9	5,4
$NaCl$	108,89	54,69	53,0	1,7
$NaJO_3$	77,42	51,39	48,0	3,4
$NaNO_3$	105,34	58,27	52,5	5,8
KCl	129,93	59,94	56,4	3,5
KBr	132,04	62,17	56,7	5,5
KJ	130,52	51,53	56,5	− 5,0
KJO_3	98,41	54,18	51,4	2,8
$KClO_3$	119,47	58,16	54,7	3,5
KNO_3	126,41	65,67	55,8	9,9
$KCNS$	121,04	54,10	55,0	− 0,9
$CsCl$	153,08	53,75	56,9	− 3,2
$AgNO_3$	115,82	62,35	54,1	8,3
$TlNO_3$	127,55	63,40	56,0	7,4

Die beobachteten Neigungen sind meistens etwas größer als nach der Theorie berechnet; indessen kommen auch Abweichungen nach der anderen Richtung vor. Die Übereinstimmung muß, wenn man die Schwierigkeiten der Leitfähigkeitsmessungen bei sehr verdünnten Lösungen in Betracht zieht, als eine befriedigende bezeichnet werden.

Man kann die Theorie auch so prüfen, daß man mittels der Grenzformel aus den Leitfähigkeitswerten für große Verdünnungen die Grenzleitfähigkeit berechnet. Mit wachsender Verdünnung müssen die so berechneten Λ_0 Werte einem konstanten Wert zustreben; bei größeren Konzentrationen wird sich ein Gang zeigen, entsprechend dem Korrektionsglied $\beta \log \frac{\mu}{\mu_0}$ in Formel (59). Als Beispiel sei KCl gewählt. (Siehe Tabelle II.)

Wir bringen zum Vergleich einige von den von Weiland[1]) angegebenen Werten (siehe Tabelle III).

Man hat den Eindruck, daß die Forderungen der Theorie innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt sind. Man könnte versuchen, die in den obigen Tabellen gegebenen Λ_0-Werte durch Berücksichtigung des Korrektionsgliedes $\beta \log \frac{\mu}{\mu_0}$ zu verbessern, indem man die Koeffizienten des Korrektionsgliedes den Beobachtungen selbst entnimmt; wir glauben indessen nicht, daß dieses Extrapolationsverfahren bei der bisher erreichten Meßgenauigkeit zweckmäßig ist. Die Sache wird sich natürlich viel günstiger stellen, wenn es gelingt, den Koeffizienten β von vornherein

Tabelle II.

μ	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02
Λ	129,07	128,77	128,11	127,34	126,31	124,41	122,43	119,96
$56{,}4\sqrt{2\mu}$	0,89	1,13	1,78	2,52	3,57	5,64	7,98	11,28
$\Lambda_{\text{ber.}}$	129,87	129,90	129,89	129,86	129,88	130,05	130,41	131,24

Tabelle III. KCl 18° (Weiland).

μ	0,00001	0,00002	0,00005	0,0001	0,0002	0,0005	0,001
Λ	$129{,}57_3$	$129{,}51_1$	$129{,}32_6$	$129{,}02_9$	$128{,}67_6$	$128{,}04_8$	$127{,}25_8$
$56{,}4\sqrt{2\mu}$	0,252	0,357	0,564	0,797	1,128	1,782	2,522
$\Lambda_{\text{ber.}}$	129,825	129,868	129,884	129,826	129,804	129,830	129,780

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 138, 1918.

zu berechnen; wir haben an anderer Stelle schon erwähnt, daß diese Berechnung prinzipiell durchführbar ist.

Es ist wichtig, die Theorie auch an Säuren zu prüfen, damit man feststellen kann, ob die

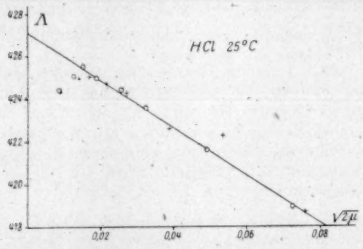


Fig. 3.

Abhängigkeit der Grenzneigungen α von Λ_0 auch in extremen Fällen durch die Theorie richtig gegeben wird. Die besten vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Säurelösungen sind die Messungen an HJO_3 bei 25° von Krauß und Parker[1]) und die Messungen an HCl bei 25° von Parker[2]). Diese Leitfähigkeitsmessungen zeigen in den verdünntesten Lösungen ein Maximum für Λ, das man indessen kaum als reell ansehen wird[3]). Fig. 3 zeigt die Messungen an HCl gegen $\sqrt{\mu}$ mit der wahrscheinlichsten Grenzgerade

$$\Lambda = 427{,}1 - 111{,}0\sqrt{2\mu}$$

eingezeichnet. Kreise und Kreuze bezeichnen verschiedene Serien von Messungen. Die Übereinstimmung ist befriedigend; man wird als den wahrscheinlichsten Wert für die Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0 = 427{,}1$ annehmen. (Parker nimmt $\Lambda_0 = 425{,}7$ an.) Bei der Jodsäure macht sich schon in stark verdünnten Lösungen ein Rückgang der Dissoziation bemerkbar; wir müssen deshalb die Leitfähigkeitskurve durch eine Parabel, die bei $\mu = 0$ mit der theoretischen Neigung einmündet, darstellen. In Fig. 4 sind die beobachteten Λ Werte bis $\mu = 0{,}004$ nebst der Grenzparabel $396{,}3 - 105{,}3\sqrt{2\mu} + 2{,}2 \cdot 10^3\mu$, entsprechend einer Dissoziationskonstanten $k = 0{,}17$, eingezeichnet. Die beiden mit Dreiecken bezeichneten Serien sind mit weniger gutem Wasser ausgeführt worden.

Die Übereinstimmung läßt wiederum nichts

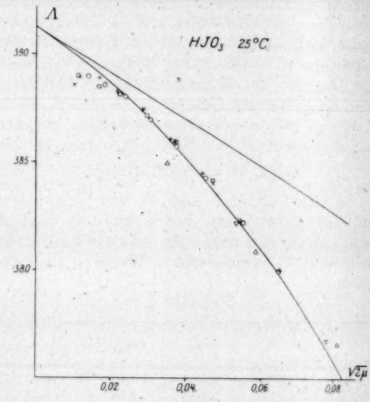


Fig. 4.

zu wünschen übrig. Für größere Konzentrationen darf man sich nicht mit Grenzformeln begnügen; man muß die Wechselwirkung zwischen Ionenkräften und Elektrophorese, den endlichen Ionendurchmesser, den Einfluß der Aktivität usw.

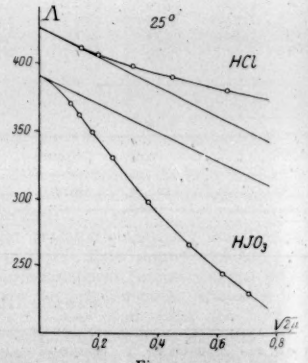


Fig. 5.

berücksichtigen. Fig. 5 zeigt die Leitfähigkeitskurven von HCl[1]) und HJO_3 bis $\mu = 0{,}3$. Die gute Übereinstimmung der Grenzformeln bleibt

1) Ch. Krauss und H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2429, 1922.

2) H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2017, 1923.

3) Dieses Maximum verschwindet, wenn man berücksichtigt, daß die Dissoziation $H_2O \rightleftarrows H^+ + {}^-OH$ des Leitfähigkeitswassers durch die hinzugefügte Säure auf o herabgedrückt wird. Wir haben indessen davon abgesehen, die Zahlenangaben für unsere Figuren in dieser Hinsicht zu korrigieren; denn die Korrektion für den durch Verunreinigungen bewirkten Anteil an der Leitfähigkeit des Wassers ist doch allenfalls unsicher, solange man nicht die Art der Verunreinigung kennt.

1 Nach Bray u. Hunt, Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, II, 688.

nur bis etwa $\mu = 0{,}004$ bestehen. Die Leitfähigkeitskurve der Jodsäure zeigt eine interessante Eigenschaft. Die Kurve hat eine Wendetangente und verläuft in einem großen Bereich von $\mu = 0{,}005$ bis $\mu = 0{,}05$ fast genau linear gegen $\sqrt{\mu}$. Ohne Kenntnis der Λ Werte für die verdünntesten Lösungen würde man leicht entlang der Wendetangente auf $\mu = 0$ extrapolieren, und so $\Lambda_0 = 400$ erhalten, mit einer falschen Grenzneigung. Wir werden bei den zweiwertigen binären Elektrolyten dieselbe Erscheinung beobachten.

Die Frage, ob die Änderung der Beweglichkeiten mit der Konzentration durch Coulombsche Kräfte allein bewirkt wird, läßt sich bei dem gegenwärtigen Stand der Theorie nicht für alle Fälle beantworten.

Es ist dafür sehr instruktiv, geeignete Elektrolyte untereinander zu vergleichen. Wir wählen dafür die vier Salze KCl, KNO_3, $TlCl$ und $TlNO_3$. Die Grenzleitfähigkeiten betragen nach Debye und Hückel 129,9, 126,5, 131,0 und 127,6, die hieraus berechneten theoretischen Grenzneigungen 56,4, 55,8, 56,6 und 56,0.

Die Neigungen sind schon innerhalb der

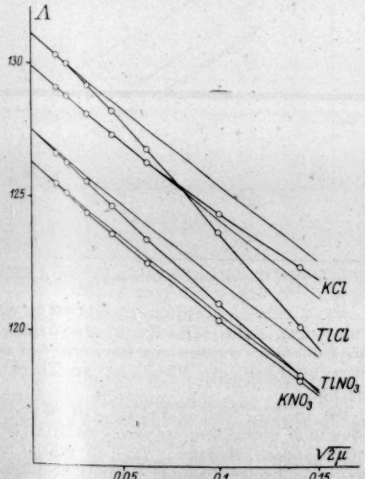


Fig. 6.

Versuchsfehler gleich, und die Überführungszahlen liegen alle in der Nähe von 0,5; man wird folgern, daß solche Effekte zweiter Ordnung wie die Wechselwirkung zwischen Elektrophorese und Ionenkräfte usw. für die gewählten Salze sehr nahe gleich sein müssen. Der Vergleich dieser Salze untereinander gestattet uns somit, mit großer Schärfe andere Einflüsse als diejenigen der Coulombschen Kräfte zu erkennen. Fig. 6 zeigt die Λ-Werte gegen $\sqrt{\mu}$ bis $\mu = 0{,}01$ aufgezeichnet. Die individuellen Unterschiede sind deutlich. Nur bei KCl ist die Kurve nach oben gekrümmt, bei den drei anderen verlaufen die Kurven unterhalb der Grenzgerade. Die Kurve für KNO_3 ist sehr wenig gekrümmt und zeigt einen Wendepunkt, während die beiden Thalliumsalze in dem gesamten betrachteten Konzentrationsgebiet nach unten gekrümmte Kurven geben. Die Unterschiede der Viskosität betragen bei den Lösungen im ganzen Konzentrationsgebiet weniger als 0,05 Proz., kommen somit nicht in Betracht; auch die Unterschiede der Ionenabmessungen sind wahrscheinlich ziemlich klein. Wir müssen somit die Unterschiede auf Zusammenlagerung der Ionen zurückführen. Beim KNO_3 würde man diese Schlußfolgerung vielleicht wegen des kleinen Effektes als etwas unsicher ansehen; indessen läßt sich die Folgerung hier in anderer Weise kontrollieren. Die Viskosität von KNO_3-Lösungen nimmt nämlich mit steigender Konzentration anfangs ab, geht aber durch ein Minimum und steigt von etwa $\mu = 1{,}5$ wieder an; man wird daraus schließen, daß die Viskosität durch die Ionen des Salzes herabgesetzt und durch die assoziierten Ionenpaare erhöht wird.

Unter der Annahme, daß KCl praktisch vollständig dissoziiert ist, lassen sich die Dissoziationskonstanten der assoziierten Ionenpaare für die drei anderen Salze berechnen. Wenn man so die Salze untereinander vergleicht, hat man den großen Vorteil, daß die Unsicherheiten der in der Theorie vorläufig enthaltenen Approximationen sowie systematische Fehler in den Messungen (bei der gleichen Meßmethode) weitgehend eliminiert werden. Wir setzen für KCl $\Lambda_0 = 129{,}9$, für KNO_3 $\Lambda_0 = 126{,}3$ (der Λ_0 Wert von Debye und Hückel erscheint im Vergleich mit demjenigen für KCl etwas groß) für $TlNO_3$ $\Lambda_0 = 127{,}5$, für $TlCl$ $\Lambda_0 = 131{,}1$. Bei $\mu = 0{,}01$ ist für KCl $\Lambda = 120{,}43$, somit 0,5 Einheiten größer als der Grenzformel $\Lambda_0 - \alpha\sqrt{2\mu}$ entspricht. Wenn die anderen Salze vollständig dissoziiert wären, müßten aus oben erwähnten Gründen auch für diese bei $\mu = 0{,}01$ die Λ Werte etwa 0,5 Einheiten größer sein, als nach der Grenzformel berechnet; aus dem Defizit läßt sich die wirkliche (effektive) Ionenkonzentration und damit auch die Dissoziationskonstante abschätzen. Die Berechnung ist in Tab. IV zusammengestellt; für α werden dabei die oben angegebenen Werte genommen.

Tabelle IV.

Salz	KCl	KNO_3	$TlNO_3$	$TlCl$
Λ_0	129,9	126,3	127,5	131,1
$\Lambda_{0,01} - \Lambda_0 + \alpha\sqrt{0,02}$	+0,5	−0,2	−1,2	−2,1
Defizit in $\Lambda_{0,01}$	(−0)	−0,7	−1,7	−2,9
Ionenkonzentration		0,00993	0,00986	0,00976
Undissoziiert		0,00007	0,00014	0,00024
k	(∞)	1,3	0,55	0,31

Zur Berechnung von k wurden die Aktivitäten der Ionen in 0,01 n Lösung für alle drei Elektrolyte gleich 0,89 gesetzt. Die Berechnung muß als eine Schätzung gelten; die letzte angegebene Ziffer in k ist unsicher.

§ 13. Ein-zweiwertige Salze.

Wir werden nur die Messungen von Kohlrausch[1]), die sämtlich bei 18° ausgeführt wurden, anwenden. Die Formel (63) gibt für ein-zweiwertige Elektrolyte in Wasser von 18° C:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}270\, w\, \Lambda_0 + 53{,}55)\sqrt{3\mu},$$

worin nach (54):

$$w = \frac{4q}{1-\sqrt{q}}; \quad q = \frac{2(l_1+l_2)}{4(2l_1+l_2)}.$$

Dabei bedeutet l_1 die Beweglichkeit des einwertigen, l_2 diejenige des zweiwertigen Ions. Die Grenzneigung beträgt:

$$\alpha = 0{,}270\, w\, \Lambda_0 + 53{,}55.$$

Die von Debye und Hückel benutzten Molekularleitfähigkeiten sind hier doppelt so groß wie die Äquivalentleitfähigkeiten; die von Debye und Hückel mit α bezeichnete Größe unterscheidet sich von unserem α um den Faktor $2\sqrt{2}$. Tabelle V enthält die von Debye und Hückel aus den Messungen abgeleiteten Grenzleitfähigkeiten und Neigungen von ein-zweiwertigen Elektrolyten, auf unsere Bezeichnungsweise umgerechnet, mit den theoretischen verglichen.

Tabelle V.

	Λ_0	$\alpha_{exp.}$	$\alpha_{theor.}$	Diff
$Ba(NO_3)_2$	116,95	92,8	86,9	+ 5,9
$Sr(NO_3)_2$	113,42	97,8	85,5	+ 12,3
$CaCl_2$	116,69	88,0	86,1	+ 1,9
$Ca(NO_3)_2$	113,56	97,4	85,6	+ 11,8
$MgCl_2$	110,88	83,2	84,1	— 0,9
K_2SO_4	132,23	81,0	92,1	— 11,1

1) F. Kohlrausch, Ges. Abh. II, 1078, 1266; F. Kohlrausch u. E. Grüneisen, Berl. Ber. 1904 (II), 1215.

Auch hier ist die Übereinstimmung als eine befriedigende zu bezeichnen. Das Ergebnis ist im wesentlichen dasselbe wie bei den ein-einwertigen Salzen; die beobachteten Neigungen sind meistens größer als die berechneten. Die Abweichungen zu beiden Seiten sind etwas größer als in Tabelle III; es kommt dies wahrscheinlich daher, daß nur 5 Punkte der Leitfähigkeitskurve zur Berechnung benutzt wurden, gegen 6 bei den einwertigen Salzen.

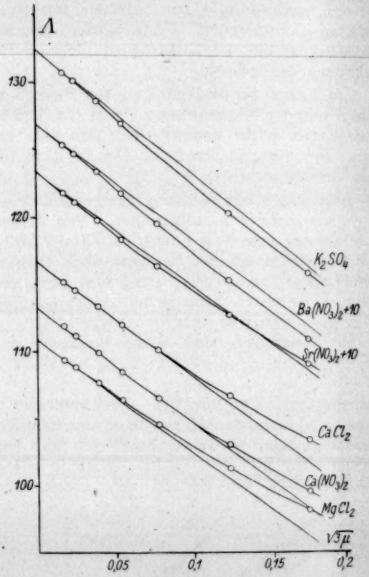


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt die Leitfähigkeitskurven der ein-zweiwertigen Salze. Die Kurven für $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ wurden aus Rücksicht auf die Übersichtlichkeit der Figur um 10 Einheiten verschoben.

Bei K_2SO_4 und $Ba(NO_3)_2$ ist deutliche Assoziation vorhanden, ein wenig auch bei den beiden andern Nitraten; dagegen scheint es, als ob die beiden Chloride ziemlich vollständig dissoziiert sind.

§ 14. Zwei-zweiwertige Salze.

Für zweiwertige binäre Elektrolyte in Wasser von 18° lautet die Grenzformel nach (65):

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}636\, \Lambda_0 + 71{,}4)\sqrt{4\mu}$$
$$\alpha = 0{,}636\, \Lambda_0 + 71{,}4.$$

Die Molekularleitfähigkeiten sind wieder doppelt so groß wie die Äquivalentleitfähigkeiten und die α von Debye und Hückel viermal so groß wie die unsrigen, was bei der Umrechnung zu beachten ist. Aus den im Schluß von § 12 genannten Gründen haben wir die beiden Salze $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ ausgelassen, so daß nur das $MgSO_4$ und das $CdSO_4$ übrig bleiben, was indessen wenig schadet, weil die Sulfate zweiwertiger Metalle ein ziemlich einheitliches Verhalten zeigen.

Bei diesen Salzen stimmen die beobachteten Neigungen gar nicht mit den berechneten, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

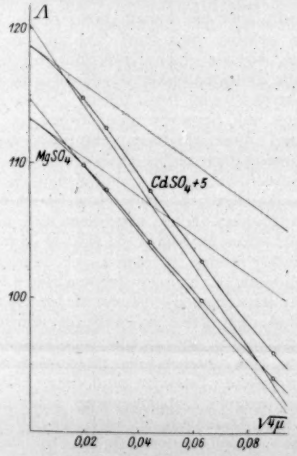


Fig. 8.

Tabelle VI.

	Λ_0	$\alpha_{exp.}$	$\alpha_{theor.}$	Diff.
$MgSO_4$	114,70	242,7	144,4	98,2
$CdSO_4$	115,81	270,7	145,1	125,6

Der Mangel an Übereinstimmung rührt daher, daß die Konzentrationen, bei denen beobachtet wurde, für die Extrapolation zu groß sind, was schon Debye und Hückel hervorgehoben haben. Am $MgSO_4$ läßt sich nun in der Tat nachweisen, daß die Extrapolation falsch ist, denn die Grenzleitfähigkeit fällt falsch aus. Man kann die Grenzleitfähigkeit von $MgSO_4$ auch aus den Beweglichkeiten für $Mg^{\cdot\cdot}$ und SO_4'', die den Messungen an ein-zweiwertigen Salzen entnommen wurden, berechnen. Das gibt 113,1; die Diskrepanz liegt weit außerhalb der Fehlergrenzen für die Messungen. Fig. 8 zeigt, wie die Extrapolation von Debye und Hückel einer Wendetangente folgt.

Man kann schon an der Punktreihe eine schwache S-Krümmung erkennen, und die Kurve läßt sich zwanglos der zur Grenzleitfähigkeit 113,1 gehörigen theoretischen Grenzgeraden $113{,}1 - 143{,}3\sqrt{4\mu}$ anschmiegen. Für das $CdSO_4$ wurde eine graphische Extrapolation in der Weise ausgeführt, daß die Differenzen der Λ-Werte von $CdSO_4$ und $MgSO_4$ gegen die Konzentration aufgetragen wurden. Für $\mu = 0$ ergab sich eine Differenz von 0,5 Einheiten; das gibt für $CdSO_4$ die Grenzleitfähigkeit 113,6, mit der in die Figur hineingezeichneten Grenzgeraden

$$113{,}6 - 143{,}6\sqrt{4\mu}.$$

Im übrigen haben wir auch für das $CdSO_4$ die Extrapolation von Debye und Hückel angedeutet.

§ 15. Weitere Anwendungen der Theorie.

Wie an anderer Stelle schon erwähnt, läßt sich aus der Theorie auch die Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Konzentration für große Verdünnungen berechnen. Die Überführungszahlen lassen sich nicht in solchen Verdünnungen messen, daß man etwa die Grenzgesetze prüfen könnte, aber es ist auch für höhere Konzentrationen erlaubt, qualitative Schlüsse aus der Theorie zu ziehen.

Bei Elektrolyten aus nur zwei Ionenarten liegt die Sache qualitativ sehr einfach: die Ionenkräfte vermindern die Beweglichkeiten beider Ionenarten im gleichen Verhältnis, so daß nur die Elektrophorese die Überführungszahl beeinflußt. Die durch Elektrophorese bewirkten absoluten Verminderungen der Beweglichkeiten stehen für die in einem Elektrolyten befindlichen Ionenarten im Verhältnis ihrer Ladungen (im Gültigkeitsbereich des Grenzgesetzes). Es folgt daraus für einfache Elektrolyte: Das Verhältnis der Beweglichkeiten entfernt sich mit steigender Konzentration von dem Verhältnis der Wertigkeiten.

Für binäre Elektrolyte heißt das, daß sich die Überführungszahl mit steigender Konzentration von dem Wert 0,5 entfernen muß. Diese Regel wurde schon von Kohlrausch empirisch gefunden; freilich kommen einige Ausnahmen vor, die sich indessen gut durch das Überwiegen von hier nicht berücksichtigten Einflüssen erklären lassen.

Für ein-zweiwertige Elektrolyte fordert die Theorie, daß sich die Überführungszahl des einwertigen Ions mit wachsender Konzentration von dem Wert $^1/_3$ entfernen soll, was auch in

den meisten Fällen stimmt; durch stufenweisen Rückgang der Dissoziation können indessen Unregelmäßigkeiten entstehen.

Wenn mehr als zwei Ionenarten zugegen sind, werden im allgemeinen auch die Ionenkräfte die Überführungszahlen beeinflussen, auch wenn alle Ionen dieselbe Wertigkeit besitzen, indem das für einfache binäre Elektrolyte gültige Gesetz der unabhängigen Beweglichkeiten nicht mehr für Mischungen zutrifft. Wir wollen die ausführliche Diskussion der Überführungszahlen, sowie die Theorie der Mischungen auf spätere Mitteilungen verschieben, ebenso die Theorie für den Einfluß der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen auf die Diffusionsvorgänge in Elektrolyten.

Herrn Professor Dr. P. Debye und Herrn Privatdozent Dr. E. Hückel möchte ich für viele wertvolle Ratschläge bei der Ausarbeitung dieser Notiz meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Physik. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Januar 1927.

(Eingegangen 5. Februar 1927.)

Über Farbenmessung.

Von Tadeusz Oryng.

Vor einem Jahr habe ich[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß die von K. W. F. Kohlrausch[2]) an der Ostwaldschen Farbentheorie geübte Kritik den Anschein haben könne, als ob das Kohlrauschsche Verfahren zur Farbenmessung geeigneter wäre als das Ostwaldsche.

Ich habe da allerdings nicht die direkten photometrischen Messungen Kohlrauschs gemeint, sondern lediglich die Art, auf welche die so gewonnenen Remissionszahlen dann verwertet wurden. Kohlrausch bediente sich dabei bekanntlich, in Anlehnung an A. König, der Grunderregungskurven und gelangte schließlich auf einem sehr umständlichen Wege zu seinen drei Farbkoordinaten.

Ohne auf die Zweckmäßigkeit der von Kohlrausch gewählten Koordinaten (Farbton, Sättigung, Helligkeit) einzugehen, soll allein darauf hingewiesen werden, daß die Unbestimmtheit der Grunderregungskurven die daraus gezogenen Schlüsse stark beeinträchtigen muß[3]). Und in der Tat erhielt Kohlrausch unter anderem Resultate, die zu schweren Bedenken Anlaß geben. Es sind z. B. in Tabelle IV der Kohlrauschschen Arbeit (S. 402) die Erregungsanteile für Farbtonkreise ia und nc zusammengestellt. Nun sollen für zwei Gegenfarben die drei Grundempfindungselemente so stark erregt werden, daß die aus den Erregungen resultierenden Empfindungen gleich wären. Dann müssen (gemäß der Annahme von König und Dieterici über den Flächeninhalt der drei Grunderregungskurven) die drei Erregungsanteile (blau, rot, grün) zweier Gegenfarben n und $n + 50$ des Ostwaldschen Farbtonkreises folgender Gleichung genügen[1]):

$$b_n + a b_{n+50} = r_n + a r_{n+50} = g_n + a g_{n+50};$$

das trifft aber bei weitem nicht zu.

Es scheint, daß Herr Schrödinger, der meinen Aufsatz einer Kritik unterzog[2]), selbst über die Zweckmäßigkeit des Kohlrauschschen Verfahrens Zweifel hegt, indem er zur Farbenmessung die Synthese der vorgelegten Farbe aus drei Spektrallichtern empfiehlt, wogegen selbstverständlich nichts einzuwenden ist. Um so unverständlicher ist mir der Schlußabsatz der Schrödingerschen Arbeit, in welchem das Verfahren Kohlrauschs gepriesen wird als hinreichend präzis, um kleine individuelle Abweichungen zutage treten zu lassen, im Gegensatz zu den anderen (d. h. auch der von Herrn Schrödinger empfohlenen), die von diesem „Nachteil" frei sind. Ich gebe zu, daß die individuellen Unterschiede an den sogenannten Grundempfindungen eine interessante physiologische und psychologische Tatsache sind, nur haben sie mit der exakten Farbenmessung nichts gemeinsam. Alle Messungen, so auch die Farbenmessungen, müssen, wenn möglich, so angestellt werden, daß die individuellen Unterschiede sich aufheben können. Deswegen können die Grunderregungskurven nicht als Grundlage für die physikalische Definition der Körperfarben dienen, zumal man an die Existenz von drei Farbenempfängern in der Netzhaut nur ungern glauben würde.

Das Ersetzen der Farbtöne der Grundempfindungen durch drei im voraus bestimmte Lichter befreit das Verfahren von den individuellen Besonderheiten nicht. Die Eichwerte der vorgelegten Körperfarbe sollen nicht berechnet, sondern vielmehr auf synthetischem Wege aus den Eichlichtern erhalten werden. Das ist aber das Prinzip des von Hübl angegebenen Verfahrens[3]).

1) Physik. Zeitschr. **26**, 185, 1925.
2) Physik. Zeitschr. **21**, 396, 423, 473, 1920.
3) Sollte man aber auf die unsichere und umständliche Herausbestimmung des Farbtons der Grundempfindung verzichten, so fallen damit auch die psychologischen Gründe, an diesem Verfahren zu halten.

1) H. Schulz (Zeitschr. f. Phys. **32**, 173, 1925) nimmt für diesen Fall die Gleichheit von Summen der Logarithmen der entsprechenden Reizgrößen an, zwar mit Unrecht: die Empfindung ist dem Logarithmus des Gesamtreizes proportional, nicht aber der Summe von Logarithmen der Reizanteile.
2) E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. **26**, 340, 1925.
3) A. Hübl, Physik. Zeitschr. **18**, 270, 1917.

Werden zur Synthese der Farbe passende, möglichst homogene Lichter, deren Farbtöne auf dem Ostwaldschen Farbtonkreise um 120° voneinander abstehen, benutzt, so lassen sich die gewonnenen Remissionszahlen einfach in die Ostwaldschen Farbkoordinaten (Farbtonnummer, Weiß, Schwarz) umrechnen, wie es in schöner Weise von Bloch dargetan wurde[1]).

Es ist vorerst belanglos, ob die nach Bloch gewonnenen Zahlen den Ostwaldschen Schwarz- und Weißanteilen genau entsprechen, weil die Begriffe erst durch die Methoden definiert werden. Nach den Untersuchungen von Bloch ist aber die Übereinstimmung eine recht gute.

Wer sich mit der Ostwaldschen Schwarzkoordinate nicht begnügen will, der soll noch weitere Messungen ausführen, um die Ersatzkoordinate — die Helligkeit — zu erlangen. Nun hat aber Ostwald in seiner Farbenlehre (II. Buch) gezeigt, wie das unzweckmäßig und irreführend ist. Dabei ist hinzuzufügen, daß der Begriff der Helligkeit selbst nicht eindeutig ist. Es gibt soviel Definitionen, wie es Methoden zur Helligkeitsbestimmung gibt. Dazu sind die Messungen unsicher und im hohen Grade von der Beleuchtung abhängig, wie es schon längst Dove und Purkinje zeigten.

Die Exnersche Methode der kleinen Stufen gehört durchaus nicht zu den vorteilhaften. Herr Schaefer, der auch zu meinem eingangs erwähnten Aufsatz Stellung genommen hat[2]), meint, daß sich meine erhobenen Einwendungen gegen diese Methode im Grunde gegen jede infinitesimale Betrachtung richten. Ich überlasse es dem Leser, sich darüber ein Urteil zu bilden, möchte aber darauf hinweisen, daß auch Kohlrausch sich über diese „infinitesimale" Betrachtung folgenderweise äußert: „Praktisch ist allerdings eine Grenze (dem Einschalten von kleinen Stufen) dadurch gegeben, daß die erzielte Verkleinerung des systematischen Fehlers schließlich durch das Anwachsen der zufälligen Fehler, die sich auf den einzelnen Stufen addieren, illusorisch gemacht wird" (a. a. O. 424). Ich will hier ferner hinzufügen, daß die Methode der kleinen Stufen uns einfach deswegen keine sichere Auskunft über den Vergleich von Helligkeiten zweier verschiedener Farben gibt, weil sie den zu messenden Unterschied eben zum Verschwinden bringt[3]).

Der Hüblschen Methode steht als gleichberechtigte die Ostwaldsche gegenüber. Sie unterscheidet sich von der Hüblschen dadurch, daß die Definition der Körperfarbe, anstatt durch Synthese, durch eine Analyse gewonnen wird. Dazu gehören die Messungen vom Schwarz- und Weißgehalt, die im Gipfel des Streites stehen.

Herr Schrödinger bemerkt mit Recht, daß für das Aussehen der Farbe die ganze Remissionsfunktion eines Pigments maßgebend ist. Seinen Folgerungen aber kann man nicht ohne weiteres zustimmen. Die Remissionsfunktion bestimmt wohl den Farbton. Kommt aber dieser zum Bewußtsein, so liegt es aus psychologischen Gründen nahe, daß für das Schwarz und Weiß der Farbenempfindung lediglich die Remission in Gebieten der eigenen Farbe und der Gegenfarbe maßgebend ist. Diese brauchen allerdings nicht gleichzeitig Gebiete der größten und der kleinsten Schluckung zu sein, obwohl es öfters der Fall ist. Die Behauptung Herrn Schrödingers, daß man jede Remissionsfunktion eines bunten Pigments in solcher Weise abändern kann, daß es ein völlig anderes Aussehen bekomme, ohne aber an den ausgezeichneten Stellen der Schluckkurve etwas geändert wird, bedarf einer experimentellen Prüfung. In den Untersuchungen Kohlrauschs, auf die Herr Schrödinger verweist, finde ich keine Belege dafür.

Ich habe die Messungen an ausgezeichneten Stellen im Zusammenhang mit der Existenz von metameren Farben besprochen. Herr Schrödinger hat es wohl nicht bemerkt, daß ich über Metamerie im Ostwaldchen Sinne sprach. Nach Ostwald sind diejenigen Farben metamer, die dem Gesetze der Flächenvertretung (Farbenlehre II. Bd., S. 243 ff.) genügen. Es müssen danach Pigmente gleichen Aussehens aber mit bedeutenden Unterschieden in ausgezeichneten Gebieten der Schluckkurve bestehen. Ich habe gezeigt, in welchem Grade die Existenz der metameren Pigmente für die Ostwaldschen Farbenmessungen verhängnisvoll ist[1]).

Meines Erachtens bestehen metamere Farben weder im Ostwaldschen noch in irgendeinem anderen Sinne. Will Herr Schrödinger die Existenz von zwei gleich aussehenden Pigmenten und doch mit völlig verschiedenen Remissionsfunktionen annehmen, so muß er folgerichtig die Existenz von mehreren Paaren gleich aussehender Pigmente zugeben, von welchen das eine Paar aus Gegenfarben besteht, das andere dagegen nicht. Herr Schaefer[2]) beanstandet an der Ostwaldschen Theorie nicht allein die Messungsmethoden, sondern auch die Begriffe selbst. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die Begriffe „Schwarz" und „Weiß" (sowie

1) L. Bloch, Zeitschr. f. techn. Phys. **4**, 175 1923.
2) C. Schaefer, Physik. Zeitschr. **26**, 908, 1925.
3) Wenn man ferner beachtet, daß „Helligkeit" ein Inbegriff jeder Farbenempfindung ist, und sich von dieser nicht lösen kann, so wird man wohl zugeben müssen, daß auch psychologische Gründe für das Aufrechterhalten dieser Helmholtzschen Farbkoordinate fehlen.

1) Als eine gewisse Genugtuung empfinde ich, daß Herr Schaefer, der meinen Aufsatz als „auch im übrigen verfehlten" nannte (a. a. O. S. 908), neuerlich (Physik. Zeitschr. **27**, 351, 1926) sich dieser meiner Meinung angeschlossen hat.
2) Physik. Zeitschr. **27**, 347, 1926.

auch „Helligkeit" u. a.) durch die Methoden, mittels welcher Schwarz, Weiß usw. gemessen werden, definiert sind. Herr Schaefer erblickt die Unzulässigkeit der Ostwaldschen Farbkoordinaten darin, daß der Weißanteil andere psychologische Wirkung hat, als der Schwarzanteil. Herr Schaefer sagt: „die beiden Gehalte könnte nicht als gleichwertig betrachtet werden". Ich weiß nicht, welche Farbkoordinaten Herr Schaefer als zulässig ansieht. Nehmen wir an, daß er auch hier, wie sonst, Kohlrausch folgt, so könnte man Herrn Schaefer folgende Frage stellen: meint er, daß Sättigung und Helligkeit gleicher Wirkung sind? meint er, daß Helligkeit im Grün der Helligkeit im Gelb oder Rot gleichwertig ist? Dabei ist noch zu betonen, daß die besondere Wirkung von Weiß (und Bunt) der Schwarzwirkung gegenüber in der Ostwaldschen Farbensystematik ihren Ausdruck fand, und zwar darin, daß die Farbnormen nach den abnehmenden Werten von Weiß (ev. Bunt) geordnet sind.

Um ferner die Unzulänglichkeit der Ostwaldschen Schwarzkoordinate experimentell zu beweisen, stellt Herr Schaefer Versuche an, die schon vor 50 Jahren von Hering ausgeführt wurden, und deren experimentelle Ergebnisse nicht bezweifelt werden sollen. Diese Versuche sind von Ostwald ausführlich diskutiert (Farbenlehre II. Kap. VI), sie haben ihn gerade auf die Einteilung der Farben in bezogene und unbezogene geführt. Bei den Versuchen wird gerade gegen das Grundprinzip jeder Farbenmessung, nach welchem die zu vergleichenden Farben bei gleicher Beleuchtung beobachtet werden sollen, verstoßen. Sie können also nichts gegen die Ostwaldsche Lehre beweisen. Wer ferner die von Hering angebahnte und von Ostwald durchgeführte Einteilung der Farben in bezogene und unbezogene beanstanden will, der muß doch an der Terminologie der kritisierten Autoren festhalten. Das ist aber bei Herrn Schaefer nicht der Fall. Ich will aber darauf nicht weiter eingehen, zumal, wie gesagt, eine ausführliche Auseinandersetzung in dem Buche Ostwalds zu finden ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Farbe eines Körpers ist durch das dem Körper eigentümliche Absorptionsspektrum eindeutig bestimmt; zur Farbenvergleichung (Katalogisierung und Normierung) müßte das Spektrum umgearbeitet werden, was umständlich und unsicher ist; hierfür dienen einstweilen zwei gleichberechtigte Verfahren; das eine ist von Ostwald, das andere von Hübl angegeben; es ist der weiteren Forschung vorbehalten zu prüfen, in welchem Grade sie ihrem Zweck entsprechen.

Warschau, 4. November 1926.

(Eingegangen 8. November 1926.)

Die Quantenstatistik.

Von K. C. Kar.

Für die Ableitung der Planckschen Strahlungsformel sind von verschiedenen Autoren verschiedene Methoden benutzt, von denen die Einsteinsche[1]) Ableitung die eleganteste ist. Aber bei allen diesen Methoden werden die klassischen Gesetze der statistischen Mechanik mehr oder weniger aufgegeben. Vor kurzem hat Satyendranath Bose[2]) eine neue Methode gegeben, die ein Merkmal ist in der Geschichte der Quantentheorie. Es ist bemerkenswert, daß Satyendranath bei dieser Methode die klassische statistische Mechanik von Boltzmann verwendet hat.

In dieser Arbeit wenden wir die Gibbssche Statistik auf die Quanten an, um die Plancksche Strahlungsformel abzuleiten; dabei möchten wir bemerken, daß wir bei dieser Abteilung die Bothesche[3]) Idee der Quantenmoleküle benutzen.

Wir nehmen an, ein Volumen V ist erfüllt von Strahlung des Frequenzbereiches von o bis ∞. Die Gesamtzahl der Zellen, die Quanten mit Frequenzen zwischen ν_s und $\nu_s + d\nu_s$ enthalten, ist nach Satyendranath gegeben durch $A^s = 8\pi V \frac{\nu_s^2 d\nu_s}{c^3}$. Einige dieser Zellen enthalten keine Quanten, d. h. sie sind leer, während andere je 1, 2, usw. Quanten besitzen. Wir nehmen an, daß 2, 3 ... in einer Zelle enthaltene Quanten miteinander vereinigt sind zu Paaren, zu Tripeln, usw.; so daß die Zahl der Zellen, die Quantenpaare erhalten, in unserer Ausdrucksweise gleich der Zahl der Quantenpaare ist; die Zahl der Zellen, die drei Qnanten erhalten, ist gleich der Zahl der Quantentripel usw. Die Zahl der leeren Zellen ist gleich der Zahl der Quantenmoleküle, deren Energie gleich Null ist. Daraus folgt die Gesamtzahl der o, 1, 2 ... Quantenmoleküle zwischen ν_s und $\nu_s + d\nu_s$ = Gesamtzahl der Zellen $= A^s = \frac{8\pi V \nu_s^2 d\nu_s}{c^3}$.

Diese A^s Quantenmoleküle im Volumen V sind in statistischem Gleichgewicht miteinander. Oder mit anderen Worten, die A^s Quantenmoleküle sind kanonisch verteilt in dem Phasenraum. Die Verteilungsdichte p^s in dem (μ)-Raum ist gegeben durch

$$p^s = A^s \cdot e^{\frac{\psi_s - U_s}{\Theta_s}}, \qquad (1)$$

wo ψ_s und Θ_s zwei Konstanten sind und A^s

1) Einstein, Sitz. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1924, S. 261 u. 1925, S. 3.
2) S. N. Bose, Zeitschr. f. Phys. **26**, 178, 1924.
3) Bothe, Zeitschr. f. Phys. **20**, 145, 1923.

die Gesamtzahl der Systeme in dem Phasenraum = der Gesamtzahl der Quantenmoleküle in V. Sei $p_1^s, p_2^s, p_3^s, \ldots$ die Zahl der Einzelquanten, Paare, Tripel usw., so haben wir

$$\left.\begin{aligned} p_0^s &= A^s \cdot e^{\frac{\Psi_s}{\Theta_s}} \\ p_1^s &= A^s \cdot e^{\frac{\Psi_s}{\Theta_s}} \cdot e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}} \\ p_2^s &= A^s \cdot e^{\frac{\Psi_s}{\Theta_s}} \cdot e^{-\frac{2h\nu_s}{\Theta_s}} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Da nun

$$\sum_n^{0,\infty} p_n^s = A^s \qquad (3)$$

ist, so folgt aus (2)

$$A^s = A^s \cdot e^{\frac{\Psi_s}{\Theta_s}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}} + e^{-\frac{2h\nu_s}{\Theta_s}} + \cdots\right)$$

$$= \frac{A^s \cdot e^{\frac{\Psi_s}{\Theta_s}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}}, \qquad (4)$$

oder

$$e^{\frac{\Psi_s}{\Theta_s}} = 1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}. \qquad (5)$$

Wenn E^s die Gesamtenergie der A^s Quantenmoleküle ist, dann haben wir nach (2)

$$E^s = 0 \cdot p_0^s + h\nu_s \cdot p_1^s + 2h\nu_s \cdot p_2^s + \cdots \infty$$

$$= \frac{A^s \left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}\right) h\nu_s \cdot e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}\right)^2} \qquad (6)$$

oder

$$E^s = \frac{A^s \cdot h\nu_s \cdot e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}} \qquad (7)$$

und

$$E = \sum_s \frac{8\pi h\nu_s^3}{c^3} \cdot V \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_s}{\Theta_s}} - 1} \cdot d\nu_s \qquad (8)$$

in Übereinstimmung mit der Planckschen Strahlungsformel, wenn man sich erinnert, daß die Konstante $\Theta_s = kT_s$ ist, wo k die Boltzmannsche Konstante und T_s die Temperatur der A^s Quantenmoleküle ist.

Nach Gl. (5) ist:

$$\psi_s = \Theta_s \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}\right), \qquad (9)$$

wo ψ_s die freie Energie für eins der A^s Quantenmoleküle ist. Dann ist Ψ_s, die gesamte freie Energie der A_s Quantenmoleküle, gegeben durch

$$\Psi_s = A^s \Theta_s \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}\right). \qquad (10)$$

Die freie Energie Ψ für die Gesamtstrahlung ist daher gegeben durch

$$\Psi = \sum_s \Psi_s = \sum_s A^s \Theta_s \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta_s}}\right). \qquad (11)$$

Hat die in dem Volumen V erhaltene Strahlung dieselbe Temperatur T so hat man

$$\Psi = \Theta \sum_s A^s \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta}}\right). \qquad (12)$$

Nunmehr haben wir

$$\Psi = E - S \cdot T, \qquad (13)$$

wo S die Strahlungsentropie ist. Mit Rücksicht (12 und (13) erhalten wir

$$S = \frac{E}{T} - \frac{\Theta}{T} \sum_s A^s \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta}}\right). \qquad (14)$$

Mit Benutzung des Boltzmannschen Wahrscheinlichkeitsgesetzes

$$S = k \log W = k \log \prod_s \frac{A_0^s!}{p_0^s!\, p_1^s!} \qquad (15)$$

erhält man nun mit Rücksicht auf Gl. (2)

$$S = k\left[\frac{E}{\Theta} - \sum_s A^s \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\Theta}}\right)\right]. \qquad (16)$$

Mit Rücksicht auf Gl. (14) und (16) und mit Benutzung der Relation $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$ erhält man $\Theta = kT$. So haben wir für die Strahlungsentropie

$$S = \frac{E}{T} - k \sum_s A^s \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{T}}\right). \qquad (17)$$

Man sieht leicht ein, daß der ganze von den A^s Quantenmolekülen geschriebene (γ)-Raum ist:

$$\{\gamma\}_s = \frac{V A^s \cdot (2\pi m E^s)^{\frac{3A^s}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3A^s}{2}\right)}, \qquad (18)$$

wo $2mE^s = \sum_{n}^{1\ldots A^s} \left(p_{1,n}^2 + p_{2,n}^2 + p_{3,n}^2\right)$.

Nach dem Liouvilleschen Theorem ist $\{\gamma\}_s$ konstant für alle Zeit. So erhalten wir durch logarithmische Differentiation der Gl. (18)

$$\frac{dV}{V} = -\frac{3}{2}\frac{dE^s}{E^s}, \qquad (19)$$

ferner:

$$p_s = -\frac{d\Psi_s}{dV} = -\frac{dE^s}{dV}. \qquad (20)$$

Kombiniert man Gl. (19) und (20), so erhält man

$$p^s = \frac{2}{3}\cdot\frac{E^s}{V}$$

und daher $$p = \Sigma p_s = \frac{2}{3}\cdot\frac{E}{V} \qquad (21)$$

in Übereinstimmung mit der auf anderem Wege abgeleiteten Einsteinschen[1] Formel.

1) Einstein, l. c.

Kalkutta (Indien), 14. Dezember 1926.

(Eingegangen 20. Januar 1927.)

Zur Erklärung der anormalen Schallfortpflanzung.

Von Fr. Nölke.

Aus den großen Laufzeiten der bis zur äußeren Hörbarkeitszone vordringenden Schallwellen kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß diese Wellen nicht ausschließlich die Schichten der Troposphäre, sondern auch gewisse Schichten der Stratosphäre durcheilen. Bis jetzt ist aber keine Einigkeit darüber erzielt worden, welchen physikalischen Ursachen die Zurückkrümmung der Schallstrahlen in der Stratosphäre zuzuschreiben ist. Die seismischen Methoden, mit deren Hilfe die Bahnen der Schallstrahlen konstruiert wurden, verlangen dem Schall in dem Scheitelstück der Bahn eine Geschwindigkeit beizulegen, welche die normale Schallgeschwindigkeit am Erdboden übertrifft. Um dieser Folgerung gerecht zu werden, nehmen einige Forscher an, die Stratosphärenschichten, in denen die Umkehr erfolgt, bestünden bereits zu einem merklichen Bruchteil aus den leichteren Gasen Wasserstoff und Helium, oder diese Schichten seien höher temperiert als die der Erdoberfläche benachbarten Schichten, oder endlich, den Schallwellen hafte in größerer Höhe der Charakter mit Überschallgeschwindigkeit sich fortpflanzender Explosionswellen an[1]). Wenn auch keine dieser Annahmen als gänzlich undiskutierbar bezeichnet werden kann, dürfte es doch geraten sein, einen anderen Ausweg zu suchen, zu prüfen, ob nicht vielleicht ein wichtiger Umstand übersehen worden sei, bei dessen Berücksichtigung die Schwierigkeit verschwindet.

Eine Überschlagsrechnung läßt erkennen, daß sich die beobachteten Laufzeiten ergeben, wenn man die Voraussetzung macht, der größte Teil des Schallweges verlaufe nur wenig gekrümmt im Innern der tieferen Stratosphärenschichten. Bei der Rechnung kann die Temperatur der durchlaufenen Stratosphärenschichten zu — 56° und die Verlängerung des Schallweges zu 5 bis 10 km, was einer Scheitelhöhe der Bahnen von 15 bis 20 km entsprechen würde, angenommen werden. Die genannte Voraussetzung scheint allerdings nicht statthaft zu sein. Sie unterliegt dem Einwande, daß die bekannten Temperaturverhältnisse und die bekannte stoffliche Beschaffenheit dieser Schichten nicht die physikalische Möglichkeit einer Strahlenumkehr bieten. Dem gegenüber muß aber betont werden, daß das seismische Verfahren der Konstruktion der Wellenstrahlen nur direkte Strahlen berücksichtigt, die im Schallschattengebiete auch in größerer Entfernung von der Schallquelle durch Beugung immer neu entstehenden Strahlen aber nicht beachtet. Der Schwingungsvorgang im Wellengebiete führt, gemäß dem Huygensschen Prinzip, auch im Schallschattengebiet einen Schwingungszustand herbei, der eine Interferenzwirkung tausendfach sich durchdringender Wellen darstellt. Das Schallschattengebiet ist daher eigentlich als ein akustisches Feld zu betrachten, und die Aufgabe besteht darin, den Erregungszustand in jedem Punkte des Feldes zu bestimmen. Wegen der Unübersehbarkeit der physikalischen Bedingungen dürfte die allgemeine Lösung dieser Aufgabe aussichtslos sein. Beobachtungen bei Wasserwellen lassen aber gewisse Analogieschlüsse zu; sie gestatten, auch beim Schallphänomen

1) Mit dem Problem haben sich in neuerer Zeit besonders E. Wiechert, A. Wegener, G. Angenheister, B. Gutenberg, R. Meyer, J. Kölzer befaßt. Die Arbeiten sind größtenteils in der Zeitschr. für Geophysik (1925 und 1926), einige auch in der Physik. Zeitschr. (1926) und in der Meteorologischen Zeitschr. (1926) erschienen.

den Beugungsvorgang wenigstens im groben Umriß zu überschauen.

Werden Wasserwellen durch eine Wand teilweise abgeschirmt, so kennzeichnet sich der durch Beugung im Wellenschattengebiete geschaffene Zustand im wesentlichen als eine neue Wellenbewegung, die von der Schirmgrenze ausstrahlt, und deren einzelne Wellenzüge sich kontinuierlich an die Wellen des ursprünglichen Wellengebietes anschließen. Das Gesagte gilt wenigstens von dem dem eigentlichen Wellengebiete benachbarten Grenzgebiet. In größerer seitlicher Entfernung von demselben wird die Interferenzwirkung der gebeugten Wellen so kompliziert, daß von resultierenden Wellenfronten nicht mehr gesprochen werden kann. Mit dem Abstand vom Schirm wächst jedoch der Streuungswinkel, den noch deutlich wahrnehmbare Wellen im Beugungsgebiete durchqueren. Die vorwärts und seitwärts sich ausbreitenden gebeugten Wellen verringern die Schirmwirkung mehr und mehr und können sie endlich sogar aufheben,, den Schirm also ganz umfassen, wenn dieser nicht übermäßig groß ist und beiderseits von den Wellen umflossen wird. Die Intensität der Wellenbewegung im Beugungsgebiete ist in größerer Entfernung vom Schirm nur unwesentlich geringer als im direkten Wellengebiet.

Bei der Beurteilung des Beugungsvorgangs ist zu beachten, daß der Wellenstrahl kein physikalisches Gebilde, sondern nur eine mathematische Abstraktion ist. Realität hat allein die Welle. Der Wellenstrahl bezeichnet nur die Richtung, in welcher die Welle fortschreitet. Entstehen im Beugungsfelde neue Wellenfronten, so entsprechen diesen neue Wellenstrahlen. Ihre Richtung hängt nicht mehr von der Strahlrichtung im ursprünglichen Wellengebiete ab, sondern wird durch den Charakter des Beugungsfeldes bestimmt. Die mutmaßliche Gestalt der Wellenfronten und damit auch die Richtung der Schallstrahlen im Beugungsgebiet ist in Fig. 1 dargestellt. Kurve 1 bedeutet den äußersten Schallstrahl des primären Wellengebietes. Die seitlich in das Beugungsgebiet sich abzweigenden Wellenfronten krümmen sich naturgemäß zurück; der Betrag der Rückwärtskrümmung wird aber in der Troposphäre dadurch etwas verringert, daß die Schallgeschwindigkeit mit der Höhe abnimmt. In den unteren Schichten der Stratosphäre, im Bereiche der oberen Inversion, wird die Zurückkrümmung stärker zur Geltung kommen und in noch höheren Schichten wieder abnehmen. Wellenfronten gebeugter Wellen, die sich innerhalb der oberen Inversion an das normale Wellengebiet anschließen, durchsetzen Luftschichten, in denen der Schall zunächst schneller, dann langsamer und dann wieder, falls sie bis in die Troposphäre herabreichen, schneller läuft als im eigentlichen Schallgebiet. Längs der Wellenflächen ändert daher der Krümmungsradius seinen Wert; er kann auch unendlich groß werden. In diesem Falle besitzt die Schnittkurve der Wellenfläche mit der durch die Schallquelle gelegten senk-

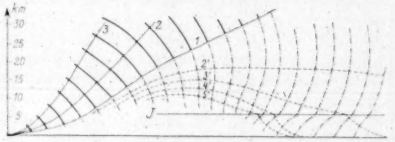


Fig. 1: (schematisch 2- bis 3fach überhöht).
——— Wellenfronten im Schallgebiete.
— · — · — „ „ Beugungsgebiete.
——— Wellennormalen (Schallstrahlen) im Schallgebiete.
· · · · · Wellennormalen (Schallstrahlen) im Beugungsgebiete.
J = Inversion in der Troposphäre.

rechten Ebene einen Wendepunkt. Auch wenn ein Wendepunkt nicht vorhanden ist, müssen die Wellenflächen, da die Wellenbewegung in den Inversionsschichten der Stratosphäre schneller vorwärts schreitet als in den oberen Schichten der Troposphäre, sich mehr und mehr senkrecht einstellen und dann vorwärts neigen. Ist dies eingetreten, so neigen sich auch die Wellennormalen der Erdoberfläche zu (Kurven 3′, 4′, 5′).

Haben die Wellenflächenkurven einen Wendepunkt, so besteht die Möglichkeit, daß ein höher liegender Wellenstrahl stärker gekrümmt ist als ein tiefer liegender (Kurven 4′ und 5′). In diesem Falle bewirkt die nach rückwärts gerichtete Faltung der Wellenkurven eine Verdichtung der Wellenenergie in dieser Falte (Fig. 2). Auf

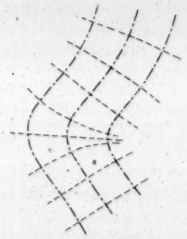


Fig. 2. Konvergente Schallstrahlen.
(Krümmung der Wellenfronten übertrieben.)

die angegebene Weise findet vielleicht die Brennlinieneigenschaft der inneren Grenze der äußeren Hörbarkeitszone ihre Erklärung.

Die Zurückbiegung der Schallstrahlen zur Erdoberfläche wird durch Inversionen in der

Troposphäre begünstigt (Fig. 1). Da ein deutlicher Unterschied bei der Ausbildung der äußeren Hörbarkeitszone im Sommer und im Winter festgestellt ist, und Inversionen im Winter häufiger und durchschnittlich auch kräftiger sind als im Sommer, dürfte der Einfluß der Beugung für sich allein nicht groß genug sein, das Phänomen hervorzurufen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß sehr kräftige Inversionen gelegentlich die Beugung überflüssig machen. Dies könnte in Fällen angenommen werden, wo sich für die scheinbare Geschwindigkeit der Schallwellen in der anormalen Zone Werte ergeben, die der normalen Schallgeschwindigkeit nahe liegen.

Die Erklärung der äußeren Hörbarkeitszone durch Beugung der Schallwellen unter Berücksichtigung des Einflusses von Inversionen in der Troposphäre ist bereits vor mehreren Jahren aufgestellt[1]) und auf Grund eingehender Erörterung des vorliegenden Beobachtungsmaterials von H. Morf als die für manche Fälle wahrscheinlich zutreffende bezeichnet worden[2]). Jetzt, wo neue wichtige Beobachtungsdaten vorliegen und andere Erklärungen großen Schwierigkeiten begegnen, dürfte es nicht überflüssig sein, von neuem auf sie hinzuweisen.

1) Diese Zeitschr. **17**, 31, 1916; **17**, 283, 1916; **18**, 501, 1917.

2) Jahresbericht des Schweiz. Erdbebendienstes 1918, Anhang.

Bremen, 15. März 1927.

(Eingegangen 18. März 1927.)

Ein Apparat zur Messung der atmosphärischen Turbulenz.

Von M. Holtzmann und L. Keller.

Die Untersuchung der „Struktur des Windes" ist keineswegs ein neues Thema der meteorologischen Forschung. Bereits 1898 erschien eine diesbezügliche eingehende Arbeit von Langley[1]). Jedoch erst in den letzten 10—15 Jahren hat man damit begonnen die turbulenten Bewegungen zur Erklärung meteorologisch wichtiger Vorgänge heranzuziehen und zwar erstens des Wärmeumsatzes in der Atmosphäre, ferner der Ausbreitung des Wasserdampfes, endlich zur Untersuchung der Prozesse der gegenseitigen Bremsung von Luftströmungen, welche gegenwärtig nach W. Ekman[2]) Vorgang summarisch als virtuelle innere Reibung beschrieben werden[3]).

Eine systematische Entwicklung der Lehre von der atmosphärischen Turbulenz gaben fast gleichzeitig G. J. Taylor[4]) und L. F. Richardson[5]) in London und W. Schmidt[6]) in Wien. Die dynamische Seite des Problems wird besonders eingehend von der englischen Schule behandelt, deren leitende Ideen auf die grundliegende Arbeit von Reynolds[7]) zurückgehen.

Nach Reynolds wird das System der Spannungen, welche durch die virtuelle innere Reibung hervorgerufen werden, folgendermaßen bestimmt[8]). Es seien u, v, w die momentanen Geschwindigkeitskomponenten nach drei festen rechtwinkeligen Koordinatenachsen. Neben den unübersehbar schnell wechselnden momentanen Werten dieser Komponenten werden deren Mittelwerte für ein Zeitintervall von bestimmter Länge τ betrachtet, welche durch die Symbole $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$ bezeichnet werden. Es gelten hiernach die Formeln

$$\bar{u} = \frac{1}{\tau} \int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} u(t)\, dt \text{ usw.}$$

Ferner werden zur Abkürzung die Bezeichnungen

$$u' = u - \bar{u};\ v' = v - \bar{v};\ w' = w - \bar{w}$$

eingeführt.

Das (dem Intervall τ) entsprechende System der virtuellen Spannungskräfte wird sodann durch folgende Formeln dargestellt (in welchen ϱ die Dichte der Flüssigkeit bedeutet):

$$P_{xx} = -\varrho\overline{u'u'},\ P_{yy} = -\varrho\overline{v'v'},\ P_{zz} = -\varrho\overline{w'w'}$$

$$P_{yz} = -\varrho\overline{v'w'},\ P_{zx} = -\varrho\overline{w'u'},\ P_{xy} = -\varrho\overline{u'v'}$$

Wenn es uns gelänge mit Hilfe spezieller selbstregistrierender Anemometer von genügend geringer Trägheit fortlaufende Aufzeichnungen für die einzelnen Windkomponenten zu

1) S. P. Langley, The internal work of the wind, Wash. 1893 (Smithsonian Contributions 884).

1) W. Ekman, Arkiv för Math., Astr. och Fysik. Stockholm 1905, Bd. 2, Heft 1/2.

2) Der Sache nach stellt die Erklärung der täglichen Periode der Windstärke, welche von Espy bereits 1840 und wieder unabhängig von ihm 1897 von Köppen gegeben wurde, wohl die erste Anwendung der Idee des Massenaustausches auf meteorologische Fragen vor.

3) G. J. Taylor, Eddy Motion in the Atmosphere. Phil. Trans. (A) 215, 1914.

4) L. F. Richardson, Some Measurements of Atmospheric Turbulence. ibid. 221, 1920.

5) W. Schmidt, Der Massenaustausch bei der ungeordneten Strömung in freier Luft. Wien. Sitzber. (IIa) 126, 1917.

6) Osborne Reynolds, On the Dynamical Theory of Incompressible Viscous Fluids etc. Phil. Trans. (A) t. 186, 1894.

7) Vgl. Lamb, Hydrodynamik. 3. Aufl., Nr. 346.

erhalten, so könnte die Auswertung der sechs Reynoldsschen Charakteristiken durch rein numerische Bearbeitung dieser Aufzeichnungen bewerkstelligt werden.

Eine solche rein arithmetische Auswertung stellt sich aber als eine dermaßen langwierige Operation heraus, daß deren systematische Verwendung in der meteorologischen Praxis ausgeschlossen erscheint. Unter solchen Umständen wurde uns die Aufgabe nahegelegt einen Apparat zu konstruieren, welcher unmittelbar auf mechanischem Wege die Mittelwertbildung für das Quadrat der Abweichung der momentanen Windgeschwindigkeit von deren Mittelwerten vollziehen könnte, also die Operation, auf welche sich die Bestimmung der Charakteristiken der Turbulenz zurückführen läßt[1]).

Zunächst ist von uns unter dem Namen „Turbulimeter" das weiter unten beschriebene System konstruiert, welches gegenwärtig auf Verfügung des Geophysikalischen Zentralobservatoriums ausgeführt wird.

Diejenige Charakteristik der Turbulenz, welche von unserem Turbulimeter in seiner gegenwärtigen Gestalt geliefert wird, fällt mit keiner der sechs Reynoldsschen Charakteristiken zusammen und stellt auch, streng genommen, nicht eine Funktion dieser sechs Größen vor; trotzdem kann sie an und für sich ein gewisses Interesse als geeignete Meßzahl für die Intensität der Turbulenz beanspruchen. In der Reynoldsschen Bezeichnungsweise wird sie durch das Symbol $\overline{V'^2}$ vorgestellt, wo $V = \sqrt{u^2 + v^2}$ bedeutet[2]).

Die wesentlichen Züge der projektierten Konstruktion können aus der beiliegenden Abbildung ersehen werden.

Um eine gemeinsame Vertikalachse rotieren zwei Robinsonsche Anemometer A und B, das erste mit einem sehr großen, das andere mit möglichst geringem Trägheitsmoment.

Mit dem Anemometer A ist die Trommel C verbunden, welche zwei Magnete trägt, deren Pole durch N und S bezeichnet sind; diese Magnete bilden ein zur Drehungsachse senkrechtes magnetisches Feld. Das Schwungrad D vergrößert das Trägheitsmoment des Anemometers A.

Mit dem Anemometer B ist anderseits ein parallel der Drehungachse umwickelter Anker R verbunden[1]). Die Enden der Umwicklung sind durch entsprechende Gleitkontakte mit den Klemmen E und F verbunden[2]).

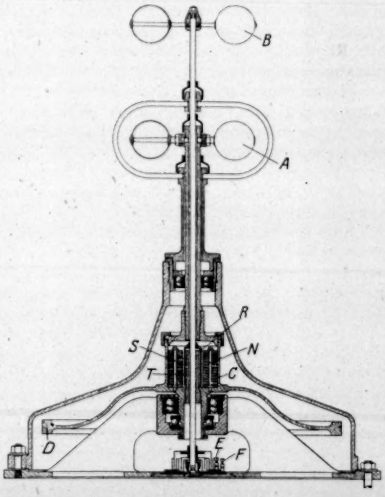


Fig. 1.

Die von den letzteren ausgehenden Drähte schließen die Leitung durch einen in Flüssigkeit (Toluol) liegenden Widerstand; diese Flüssigkeit befindet sich ihrerseits in einem thermisch vollkommen isolierten Kalorimeter.

Die erwartete Wirkung des Systems, welches einerseits für mittlere Windgeschwindigkeiten von etwa 5 bis 15 m/sec und anderseits für Schwankungsperioden berechnet ist, deren Längen in gewissen Grenzen eingeschlossen bleiben, wird auf folgende drei Annahmen gegründet.

1. Das System kann so abgestimmt werden,

1) Die Berechnung der Größen vom Typus $\overline{u'v'}$ wird auf die Berechnung mittlerer quadratischer Abweichungen zurückgeführt auf Grund der Identität

$$\overline{u'v'} = \frac{1}{4}\overline{(u+v)'^2} - \frac{1}{4}\overline{(u-v)'^2}.$$

Infolgedessen kann unsere Konstruktion zur automatischen Bestimmung der Charakteristiken dieser Art angewandt werden, sobald es gelingt rotierende Anemometer herzustellen, welche einzeln die Komponenten u und v liefern.

2) Wenn die Schwankungen u' und v' gegenüber den Mittelwerten $\bar{u}$ und $\bar{v}$ klein sind, so wird $\overline{V'^2}$ annähernd (bis auf Größen dritter Ordnung exklusive) gleich dem mittleren Quadrat der Abweichungen der in der mittleren Windrichtung genommenen Windkomponente, also — bei entsprechender Wahl der X-Achse — gleich der Reynoldsschen Charakteristik $\overline{u'^2}$.

1) Um den Einfluß der Foucaultschen Ströme auf die Bewegung der beiden Anemometer auszuschalten, ist der Kern T des Ankers R mit der Trommel C starr verbunden.

2) Um bei der geringen Stromspannung im projektierten System die Arbeit des Apparates möglichst zu sichern und schädlichen Nebeneffekten in den Kontakten zu entgehen, werden die letzteren als Quecksilberkontakte konstruiert.

daß in einem Luftstrom von konstanter, nicht aus den Grenzen des uns interessierenden Intervalls hinausgehender, Geschwindigkeit beide Anemometer sich mit gleicher Geschwindigkeit drehen, welche letztere überdies mit genügender Genauigkeit der Luftgeschwindigkeit proportional sein wird.

2. Das Anemometer A mit dem großen Trägheitsmoment wird auch in einem veränderlichen Luftstrom sich mit einer konstanten, der mittleren Geschwindigkeit des Stroms entsprechenden, Geschwindigkeit drehen, vorausgesetzt, daß diese mittlere Geschwindigkeit und der Rhythmus der Schwankungen des Stroms den angenommenen Beschränkungen entsprechen.

3. Das Anemometer B von geringem Trägheitsmoment wird bei denselben Bedingungen genügend genau den Geschwindigkeitsänderungen des Luftstroms folgen.

Alle diese drei Vorbedingungen können nur annähernd befriedigt werden und müssen daher eingehender erläutert werden.

Ein Anemometer mit großem Trägheitsmoment besitzt unvermeidlich ein großes Gewicht und eine bedeutende Reibung in den aneinander gleitenden Teilen. Daher kann die erste Bedingung nur bei einer nicht unter eine gewisse Grenze fallenden Luftstromgeschwindigkeit zur Erfüllung kommen; je geringer die genannte Reibung sein wird, desto niedriger wird die untere Grenze der Luftgeschwindigkeit sein.

In dem von uns ausgeführten ziemlich rohen Modell ist die Drehgeschwindigkeit der beiden Anemometer von der Luftgeschwindigkeit 4 m/sec beginnend bis auf 3 Proz. gleich.

Was die zweite Vorbedingung anbetrifft, wird sie um so genauer erfüllt, je größer einerseits die Trägheit des Anemometers und je kleiner andererseits die mittlere Stromgeschwindigkeit ist[1]).

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer oberen Grenze für das zulässige Intervall der mittleren Geschwindigkeit für jedes gegebene System mit bestimmtem vorgegebenen Trägheitsmoment.

Im Gegenteil wird das System der dritten Bedingung um so mehr entsprechen, als die Trägheit des Anemometers geringer und die Windgeschwindigkeit größer wird.

Was den Einfluß der Periodenlänge der Schwankungen betrifft, so werden einerseits Schwankungen von sehr kurzer Dauer in bezug auf beide Anemometer unwirksam bleiben, andererseits aber Pulsationen von sehr großer Periode auf alle beide annähernd gleichmäßig einwirken. Daraus ist zu ersehen, daß unsere Vorbedingungen II und III nur für ein beiderseits begrenztes Intervall der Schwankungsperioden der Windgeschwindigkeit gültig sein werden.

Setzen wir nun unser System der zwei Anemometer der gleichzeitigen Wirkung eines veränderlichen und den oben angeführten Begrenzungen hinsichtlich der Geschwindigkeiten und der Perioden derselben entsprechenden Luftstromes aus, so wird sich folgendes ergeben:

1. Wird die Geschwindigkeit des Luftstromes gleich einer gewissen mittleren, so werden die Drehgeschwindigkeiten beider Anemometer einander gleich ausfallen.

2. Bei einer Abweichung von dieser mittleren Geschwindigkeit wird auch ein Unterschied in den Drehgeschwindigkeiten der beiden Anemometer entstehen, dessen Größe der Abweichung der Geschwindigkeit vom Mittel proportional ist.

Auf die Beschreibung unseres Systems zurückkommend, können wir feststellen, daß (insofern die obigen Vorbedingungen annähernd erfüllt sind) in denjenigen Zeiträumen, während welcher die momentane Windgeschwindigkeit der mittleren gleich ist, das magnetische Feld und der Anker unseres Systems mit gleicher Winkelgeschwindigkeit rotieren und dementsprechend keine Kraftlinien sich schneiden und kein elektrischer Strom entsteht.

Sobald aber die Luftgeschwindigkeit von dieser mittleren Größe abweicht, wird in der elektrischen Leitung ein Strom entstehen, dessen Effektivstärke

$$i = k_1 V' \tag{1}$$

wird, wo V' die betr. Abweichung von der mittleren Geschwindigkeit, und k_1 eine Konstante ist.

Nach dem Jouleschen Gesetze wird im Kalorimeter dementsprechend die Wärmemenge

$$dq = k_2 i^2 dt = k V'^2 dt \tag{2}$$

entstehen, wo k eine Konstante ist.

Durch Integration von (2) erhalten wir

$$Q = k \int_0^t V'^2 dt = c M \Delta\Theta,$$

wo M die Masse der Flüssigkeit im Kalorimeter, $\Delta\Theta$ die Temperaturzunahme derselben und c eine Konstante ist.

Aus der letzten Gleichung ergibt sich folgender Ausdruck für die uns interessierende Größe

$$\overline{V'^2} = \frac{1}{t} \int_0^t V'^2 dt = \frac{c}{k} \cdot \frac{M}{t} \Delta\Theta = \mu \Delta\Theta. \tag{3}$$

1) Wie bekannt steht die Zeit der Synchronisierung der Drehgeschwindigkeit eines Anemometers zur Geschwindigkeit des Luftstroms in umgekehrtem Verhältnis.

Hiernach wird das von uns angenommene Turbulenzmaß der Luftströmung für eine bestimmte Zeit durch den Zuwachs der Temperatur im Kalorimeter gemessen.

Es ist interessant zu bemerken, daß die Größen V'^2 und $\Delta\vartheta$ dieselben Dimensionen besitzen, und zwar

$$L^2T^{-2}.$$

Der Koeffizient μ ergibt sich hierbei als dimensionslose Größe.

Bei der Anwendung des vorliegenden Systems reduziert sich also die Ermittelung des auf eine gewisse Zeitstrecke bezüglichen Mittelwerts des Quadrats der Abweichung der Windgeschwindigkeit von der mittleren Geschwindigkeit bloß auf zwei Temperaturablesungen.

Es entsteht ferner noch die Frage über den störenden Einfluß auf die Rotation der beiden Anemometer, den die Wechselwirkung zwischen dem rotierenden Magnetfeld und dem Anker ausübt.

Um den Einfluß dieser Wechselwirkungen im Vergleich zur wirkenden Kraft des Luftdruckes möglichst zu vermindern, ist es notwendig, daß die induzierten Ströme entsprechend schwach genug seien.

Um eine grobe Schätzung der quantitiven Seite der Erscheinung zu erhalten, führen wir eine approximative Berechnung des Systems aus.

Aus der Grundformel für die effektive Stromstärke, erhält man

$$i = \frac{B \cdot S \cdot 2\pi \cdot a \cdot n}{\sqrt{2 \cdot 10^8 \cdot r}}, \qquad (4)$$

wo B die Intensität des Magnetfeldes im interpolaren Raume, S der Flächeninhalt der Ankerwindungen, a die Anzahl der Drehungen des Ankers in einer Sekunde, n die Anzahl der Ankerwindungen und r der Widerstand des Stromkreises sind.

Wählen wir die Größe der Anemometerkreuzung so aus, daß in der Gleichung $V = r\sigma$ die die Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit V in m/sec von der Anzahl σ der Anemometerumdrehungen, in einer Sekunde, annähernd darstellt, der Koeffizient r gleich 1 sei.

Für die Berechnung unseres Systems muß alsdann die Größe V', die die Abweichung der Windgeschwindigkeit im gegebenen Moment von der mittleren Geschwindigkeit vorstellt, an Stelle von a in die Gleichung (4) eingesetzt werden.

Beispielsweise nehmen wir an, daß

$$V' = 3 \sin 2\pi \frac{t}{T},$$

oder daß die Abweichung der Windgeschwindigkeit von der mittleren Geschwindigkeit dem Gesetze der Sinus mit einer Periode $T = 600$ sec und einer Amplitude 3 m/sec folgt.

Alsdann erhalten wir für die Wärmemenge, die dem Kalorimeter im Laufe einer Stunde zugeführt wird, folgenden Ausdruck:

$$Q = \frac{0{,}24 \cdot B^2 \cdot S^2 \cdot 4\pi^2 \cdot n^2 \varrho \cdot 9}{2 \cdot 10^{16} \cdot r^2} \int_0^{6T} \sin^2 2\pi \frac{t}{T} dt$$

$$= \frac{0{,}24 \cdot B^2 \cdot S^2 \cdot 4\pi^2 \cdot n^2 \cdot \varrho \cdot 9 \cdot T \cdot 6\pi}{2 \cdot 10^{16} \cdot r^2 \cdot 2\pi}, \qquad (5)$$

wo ϱ den Widerstand des innerhalb des Kalorimeters befindlichen Teils des Stromkreises darstellt.

Für das vom Geophysikalischen Zentral-Observatorium konstruierte Modell wurden folgende Werte der in der Gleichung (5) vorkommenden Größen angenommen:

$$B = 1000 \text{ c. g. s.}$$
$$S = 8 \text{ cm}^2$$
$$n = 30$$
$$\varrho = 4\ \Omega$$
$$r = 6\ \Omega.$$

Hiernach ergibt sich nach Gleichung (5) annähernd:

$$Q = \sim 0{,}05 \text{ cal.}$$

Nimmt man für das Kalorimeter 1 g Toluol, dessen spezifische Wärme gleich 0,4 ist, so erhält man eine Erhöhung der Temperatur von $0{,}12^0$ C pro Stunde, also eine auch mit einem Quecksilberthermometer leicht meßbare Größe.

Zwecks möglichster Verminderung der Wärmeverluste wenden wir ein Differential-Kalorimeter an[1].

Um die Größe der oben angedeuteten Wechselwirkung des Magnetfeldes und des Ankers zu bestimmen, genügt es, die Wärmemenge q, die in der Leitung in 1 Sekunde frei wird, mit der Arbeit der von uns untersuchten Kraft F in derselben Zeit zu vergleichen, und zwar ist:

$$\gamma \cdot q = F \cdot 2\pi \cdot k \cdot V', \qquad (6)$$

wo γ das mechanische Wärmeäquivalent, k den Ankerradius und V' wiederum die Abweichung der Windgeschwindigkeit von einer mittleren Geschwindigkeit in m/sec ausdrückt.

Beispielsweise setzen wir $k = 1$ cm und $V = 1$ m/sec.

1) Von zwei gleichartig gebauten und in bezug auf die Umgebung gleichartig untergebrachten mit Flüssigkeit (Toluol) angefüllten und thermisch gut isolierten Gefäßen wird das eine mit dem Wechselstrom vom Turbulimeter gespeist. Die Sache kommt sonach auf die Messung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Gefäßen hinaus.

Alsdann erhalten wir der Gleichung (6) gemäß

$$F = 0{,}04 \text{ g}.$$

Wegen der geringen Größe des Hebelarmes, können wir das störende Moment als geringfügig betrachten.

Wie aus dem Gesagten klar hervorgeht, hat das vorgeschlagene System keinen Anspruch auf universelle Anwendbarkeit. Die Genauigkeit der erhaltenen Resultate steht in gewisser Abhängigkeit sowohl von der mittleren Windgeschwindigkeit als von den Perioden der Schwankungen.

Wir stellen uns die Aufgabe, ein solches System zu konstruieren, das genügend genaue Resultate bei den vorhandenen Winden mittlerer Stärke gibt. Zur Untersuchung von stürmischen Winden müßten wir auch ein derartiges System haben, aber mit einem größeren Trägheitsmoment des Anemometers A. Technisch kann diese letztere Aufgabe sogar einfacher gelöst werden[1]).

1) Selbstverständlich kann das projektierte Turbulimeter als automatisch registrierender Apparat konstruiert werden.

Weiter darf auch ein wichtiger Umstand nicht außer acht gelassen werden. Das vorgeschlagene System kann für eine gewisse, weitere oder engere, Wahlempfindlichkeit in bezug auf die Pulsationsperioden des Windes abgestimmt werden. Diese Eigenschaft des Turbulimeters kann zu systematischen Untersuchungen über das „Spektrum des Windes" ausgenutzt werden, d. h. zur Zerlegung der Gesamtenergie der turbulenten Bewegungen in ihre Bestandteile, welche den verschiedenen Pulsationsperioden entsprechen. Hierzu wäre eine Verbindung derartiger Apparate von verschiedenen charakteristischen Momenten erforderlich.

Eine theoretische Klärung dieser Frage sowie die Ausarbeitung einer entsprechenden Konstruktion bildet eine der nächsten Aufgaben der Abteilung für wissenschaftliche Untersuchungen des Geophysikalischen Zentral-Observatoriums.

Leningrad, Geophysikalisches Zentral-Observatorium.

(Eingegangen 1. März 1927.)

BESPRECHUNGEN.

R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 6. Auflage. Gr. 8°. XVI u. 955 S. Mit 125 Fig. Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1926. M. 42.—.

Das ausgezeichnete und weitverbreitete Höbersche Buch liegt nunmehr, zwei Jahre nach dem Erscheinen der letzten Auflage, bereits in 6. Auflage vor. An Umfang ist das Buch in dieser kurzen Zeit wieder um 50 Seiten gewachsen und legt schon dadurch Zeugnis ab für die rapide Fortentwicklung des in ihm behandelten Wissensgebietes. In der neuen Auflage ist die Zweiteilung des Werkes in reine und auf biologische Probleme angewandte physikalische Chemie erstmalig konsequent durchgeführt worden, wie mir scheint, sehr zum Vorteil der Übersichtlichkeit des Ganzen.

Der Physiker und Physikochemiker sei besonders auf das Kapitel: „Elektr. Vorgänge an physiologischen Grenzflächen" hingewiesen, in dem die Erzeugung elektromotorischer Kräfte durch „Ölketten" und „Eiweißketten" behandelt wird. Es liegt hier ja einer der nicht gerade häufigen Fälle vor, in denen unser physikalisches Wissen von biologischer Seite erweitert worden ist. Um die Entwicklung dieses Gebietes hat sich bekanntlich neben Beutner vor allem die Schule des Verfassers große Verdienste erworben.

E. Wöhlisch-Würzburg.

Astronomischer Kalender für 1927. Herausgegeben von der Universitätssternwarte zu Wien. 46. Jahrg. 8°. 134 S. Wien und Leipzig, Carl Gerold's Sohn. Geb. M. 6.—.

Der diesjährige Jahrgang enthält neben vielen, auch für den Amateurastronomen wichtigen Angaben zwei größere zusammenfassende Aufsätze: S. Oppenheim, Die räumliche Verteilung der Sterne (mit teilweise neuen Untersuchungen des Verf.) und H. Krumpholz, Neue Asteroiden und Kometen. A. Kopff.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule München Dr. Heinrich Gall für anorganische Chemie, an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. E. Steinheil für chemische Technologie.

Ernannt: Der ord. Professor an der Universität Bonn Dr. Gustav Jantsch zum ord. Professor der anorganischen chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Graz.

Vom Lehramt zurück: Der planmäßige a. o. Professor der Chemie an der Universität Freiburg i. B. Dr. Hans Lecher zwecks Übernahme einer Abteilung des Wissenschaftlichen Laboratoriums der J. G. Farbenindustrie in Leverkusen.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie vom Istituto Tecnico in Ravenna Dr. Cesare Speroni.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.